



HAL
open science

Mesures et modélisation du travail de sortie de nanoparticules d'or fonctionnalisées et supportées

Léo Bossard-Giannesini

► **To cite this version:**

Léo Bossard-Giannesini. Mesures et modélisation du travail de sortie de nanoparticules d'or fonctionnalisées et supportées. Matière Condensée [cond-mat]. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS291 . tel-02503213

HAL Id: tel-02503213

<https://theses.hal.science/tel-02503213v1>

Submitted on 9 Mar 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sorbonne Université

Ecole doctorale ED397 Physique et chimie des matériaux

Institut des nanosciences de Paris (INSP)/Physico-chimie et dynamique des surfaces

Mesures et modélisation du travail de sortie de nanoparticules d'or fonctionnalisées et supportées

Par Léo BOSSARD-GIANNESINI

Thèse de doctorat de physique

Dirigée par Olivier PLUCHERY

Présentée et soutenue publiquement le 19 octobre 2018

Devant un jury composé de :

BACHELOT Renaud, Professeur et Rapporteur

DEMESSENCE Aude, Chargée de recherche et Rapporteur

BOUJDAY Souhir, Professeure et Examinatrice

CHEVALIER Nicolas, Ingénieur et Examineur

LOFFREDA David, Directeur de recherche et Examineur

PLUCHERY Olivier, Professeur et Directeur de thèse

À ma famille

Remerciements

Je remercie le directeur du laboratoire (INSP), Christophe Testelin. Je remercie également l'ED397 Physique et Chimie des Matériaux et son directeur Christian Bonhomme pour avoir financé mon travail de recherche pendant ces trois ans.

Je tiens à remercier chaleureusement Olivier Pluchery, mon directeur de thèse. Tout d'abord pour m'avoir si bien accueilli, d'abord en stage, il y a maintenant 3 ans et demi alors que j'étais en Master à Nantes ; je ne savais pas alors le chemin que nous allions faire ensemble. Et puis je veux saluer particulièrement la confiance qu'il m'a accordée, ainsi que la bienveillance dont il a fait preuve. Sa pédagogie, son audace et son ambition scientifique furent aussi très inspirantes pour moi.

Un grand merci également David Loffreda, directeur de recherche à l'ENS Lyon, pour la grande implication qu'il a eu dans mon travail, et particulièrement pour la modélisation des systèmes que nous avons étudiés expérimentalement. Grâce à son expérience, sa pédagogie et sa gentillesse, ce fut une expérience extrêmement enrichissante qui m'a permis de me former sur un domaine qui m'était jusqu'alors inconnu, et qui a aussi donné une avancée majeure dans notre recherche.

Je voudrais également remercier Sergei Snegir, chercheur au *Chuiko Institute of Surface Chemistry* en Ukraine. Il est, pour moi, un expérimentateur averti et inventif, et j'ai eu la chance chaque année de pouvoir travailler avec lui et partager son expérience ainsi que ses connaissances. Il a beaucoup contribué à l'avancée de mon travail de thèse.

Je remercie les rapporteurs de ma thèse, Aude Demessence et Renaud Bachelot, pour l'attention particulière qu'ils ont portée à la relecture de mon manuscrit. Je remercie de même les autres examinateurs : Souhir Boujday, Nicolas Chevalier et David Loffreda.

Je remercie Laurent Coolen pour sa bienveillance. Il fût un parrain de thèse attentif.

Je remercie Élisabeth Boer-Duchemin et Laurence Talini, membres de mon comité de suivi thèse avec Laurent Coolen, pour l'intérêt qu'ils ont montré à examiner mon travail, et pour le temps que tous m'ont consacré.

Je remercie Geoffroy Prévôt, directeur de l'équipe Physico-Chimie et Dynamique des Surfaces, ainsi que tous les membres la composant.

Je tiens à remercier Hervé Cruguel pour m'avoir formé efficacement sur l'AFM lors de mon arrivée au laboratoire. Hervé a toujours été attentif et prévenant à mon égard pour que mon travail se passe dans de bonnes conditions. Je remercie également Sébastien Royer qui a permis le développement rapide de beaucoup de dispositifs expérimentaux, et aussi pour ses précieux conseils ainsi que sa constante sympathie. Merci aussi à Denis Limagne, Loïc Becerra, Erwan Dandeu et Dominique Demaille pour leur aide et leurs conseils. Je remercie enfin Tao Jiang, ingénieur d'étude à l'ENS Lyon pour les discussions enrichissantes et son aide sur la mise en place de mon environnement de travail pour les calculs DFT.

Je remercie beaucoup Bernard Croset et Yves Borensztein avec qui j'ai partagé pendant plus de deux ans le même bureau. Ils ont toujours été très bienveillants avec moi, nous avons eu de nombreuses

discussions, toutes agréables, et ça a été pour moi un réel plaisir de les côtoyer au quotidien. À ce titre, je salue et remercie chaleureusement Alberto Curcella et William Watkins : grâce à vous et notre bureau spécial de « doctorants en rédaction », j'ai gardé confiance et motivation durant toute cette dernière année.

Je remercie également les doctorants de l'INSP que je n'ai pas encore cité : Danilo Longo, Clément Livache, Bertille Martinez, Louis Bondaz, Samuel Peillon ainsi que tous les autres.

Je termine ces remerciements pour les adresser avec la plus grande sincérité et émotion à mes parents Monique et Philippe, mes sœurs Adèle et Juliette, et Valentine dont les pensées m'accompagnent souvent et sont un soutien permanent pour ne pas s'égarer.

Merci.

Table des matières

Remerciements	7
Table des matières	9
Avant-propos	15
Chapitre 1 : Contexte et état de l'art sur le travail de sortie d'un métal.....	19
I. Pourquoi étudier le travail de sortie d'un métal ?	19
I.1. Définition du travail de sortie.....	19
I.2. Variations locales de travail de sortie	21
I.3. Exemples bibliographiques des intérêts de la modification du travail de sortie d'un matériau	23
II. Travail de sortie de surfaces d'or et modifications chimiques induites.....	25
II.1. Le travail de sortie de l'or.....	25
II.2. Mécanismes de la modification du travail de sortie d'une surface d'or par adsorption d'une SAM	27
III. Méthodes de mesure du travail de sortie.....	29
III.1. Émission thermoionique	30
III.1. Photoémission : XPS, UPS et PEEM	30
III.2. Mesure des potentiels de contact.....	31
III.3. Travaux de sorties de matériaux courants	32
IV. Travail de sortie de nanoparticules métalliques et effets associés.....	33
IV.1. Travail de sortie d'une nanoparticule non-soutignée	33
IV.2. Travail de sortie d'une nanoparticule supportée sur une surface	34
IV.3. Vers la manipulation du travail de sortie par la fonctionnalisation chimique de nanoparticules d'or intégrées dans une interface hybride	35
V. Modélisation des systèmes hybrides SAM/Au	36
VI. Conclusion	38
VII. Références.....	39
Chapitre 2 : Techniques expérimentales et méthodes de calculs	45
I. Synthèse de nanoparticules d'or et dépôt sur des surfaces	45

I.1. Particules de 15 nm de diamètre : la méthode de Turkevich-Frens	46
I.2. Méthodes de synthèse pour un diamètre compris entre 15 et 80 nm	46
I.3. Greffage de nanoparticules d'or sur substrats d'oxyde de silicium	47
II. Mesures des propriétés plasmoniques par spectroscopie UV-vis	49
II.1. Propriétés plasmoniques des AuNPs et modèle théorique	49
II.2. Mesure de la LSPR en spectroscopie UV-vis.....	51
III. Caractérisations morphologiques des surfaces	52
III.1. Atomic Force Microscope (AFM).....	52
III.2. Microscopie électronique à balayage	56
IV. Mesure de travaux de sortie par Kelvin Probe Force Microscopy	56
IV.1. De la méthode de Kelvin au KPFM	57
IV.2. Principe de mesure	58
IV.3. Les deux modes de mesure : AM et FM.....	60
IV.4. Mesure en double passage et résolution de l'appareil.....	62
IV.5. Mesure sur un échantillon test : Au-Al-Si	63
V. Calculs des propriétés structurales et électroniques avec la théorie de la fonctionnelle de la densité	65
V.1. Méthode de calcul théorique.....	65
V.2. Choix des systèmes modélisés	67
V.3. Critères de convergence	68
VI. Références.....	70

Chapitre 3 : Morphologie et travail de sortie de surfaces d'or fonctionnalisées75

I. Morphologie des surfaces d'or modifiées par une SAM	75
I.1. Morphologie d'une surface d'or reconstruite	75
I.2. Protocole de préparation d'une surface d'or reconstruite	77
I.3. Greffage de nanoparticules d'or sur une surface d'or par une SAM de dithiols.....	79
I.4. Analyse AFM-KPFM d'une surface Au-HdT	83
II. Travaux de sortie des surfaces d'or fonctionnalisées	84
II.1. Méthode de calibration.....	84
II.2. Évolution du potentiel de surface mesuré sur une surface d'or fonctionnalisée en fonction du temps.....	88
II.3. Mesures KPFM du travail de sortie des surfaces d'or fonctionnalisées.....	91

III. Discussion	93
III.1. Analyse des travaux de sortie des surfaces d'or	93
III.2. Comparaison des mesures KPFM avec les mesures UPS	97
III.3. Confirmation des mesures avec un échantillon bi-fonctionnalisé	97
IV. Conclusion	100
V. Références.....	101

Chapitre 4 : Analyse optique de nanoparticules d'or greffées sur une surface puis post-fonctionnalisées.....105

I. Réponse optique d'AuNPs greffées sur différents substrats	106
I.1. Analyse de la réponse plasmonique d'AuNPs sur verre.....	106
I.2. AuNPs sur or en réflexion.....	107
I.2.1) Mesure spectroscopique.....	107
I.2.2) Modèle Fresnel-Maxwell-Garnett pour des AuNPs supportées	109
I.2.3) Expression de la réflectivité dans le cadre du modèle FMG	111
I.3. AuNPs sur silicium en réflexion	112
II. Contrôle de la fonctionnalisation d'AuNPs	114
II.1. Préparation des suspensions de nanoparticules.....	114
II.2. Calcul a priori de la concentration en MHDA pour une fonctionnalisation complète.....	115
II.3. Mesure expérimentale de la LSPR pour des concentrations croissantes en MHDA.....	115
II.4. Approche simple de la cinétique d'adsorption du MHDA sur les AuNPs.....	118
III. Modification des propriétés plasmoniques par fonctionnalisation des AuNPs supportées.....	119
III.1. Post-fonctionnalisation avec la molécule de MHDA	119
III.1.1) LSPR en transmission des AuNPs sur verre	119
III.1.2) LSPR en réflexion des AuNPs sur or et sur silicium	120
III.1.3) Comparaison des décalages de la LSPR entre AuNPs en suspension et AuNPs supportées.....	121
III.2. Post-fonctionnalisation avec la molécule AOT.....	121
III.3. Interaction des AuNPs avec le DDT	122
IV. Conclusion	125
V. Références.....	126

Chapitre 5 : Mesures KPFM du travail de sortie de nanoparticules d'or fonctionnalisées.....129

I. Travail de sortie d'AuNPs non fonctionnalisées.....	130
I.1. Fabrication d'une interface complexe contenant des AuNPs	130
I.2. Mesure AFM-KPFM	130
I.2.1) Analyse de la morphologie de la surface	131
I.2.2) Paramètres de mesure du travail de sortie des AuNPs en KPFM-AM sous atmosphère ambiante : détermination des valeurs optimales	132
I.3. Évolution du travail de sortie en fonction du diamètre des AuNPs	134
II. Travail de sortie des nanoparticules fonctionnalisées	136
II.1. Fonctionnalisation par MHDA des AuNPs supportées	136
II.2. Mesure du travail de sortie des AuNPs fonctionnalisées par MHDA en fonction de leur diamètre	137
II.2.1) Valeur du travail de sortie d'AuNPs fonctionnalisées par du MHDA	137
II.2.2) Évaluation du diamètre critique.....	138
II.2.3) Au sujet de la dispersion des valeurs de travail de sortie	139
II.3. Travail de sortie d'une nano-plaquette d'or fonctionnalisée par MHDA.....	140
II.4. Discussion sur l'évolution du travail de sortie en fonction du diamètre de la nanoparticule	142
II.4.1) Distinguer les effets de taille, de substrat et de fonctionnalisation	142
II.4.2) Effet de la densité de ligands	142
II.5. Travail de sortie d'AuNPs fonctionnalisées par AOT	143
II.5.1) Fonctionnalisation par l'amino-octane-thiol.....	143
II.5.2) Discussion.....	144
III. Conclusion	147
IV. Références.....	149

Chapitre 6 : Modélisation théorique des interfaces hybrides organiques/inorganiques à base de nanoparticules d'or151

I. Modèles théoriques intermédiaires	152
I.1. Modèles d'or bulk et de surface (111)	152
I.2. Adsorption d'une molécule de di-thiol sur Au(111).....	154
I.3. Adsorption de 27 di-thiols sur Au(111)	155
I.4. Nanoparticule Au ₂₀₁ dans le vide.....	158

I.5. Adsorption d'une molécule sur Au201.....	159
I.6. Adsorption de 22 molécules sur Au201	161
I.7. Adsorption de 27 MPA sur le feuillet d'or Au7c.....	165
II. Modèles des interfaces complexes.....	167
II.1. Modèle de nanoparticules Au201 fonctionnalisée et supportée.....	167
II.2. Modèle de facette Au7c fonctionnalisée et supportée.....	169
III. Discussion et comparaison avec les mesures expérimentales.....	172
III.1. Validation des modèles DFT des surfaces planes.....	172
III.2. Effet de taille sur les AuNPs non-fonctionnalisées.....	175
III.3. Effet de taille sur les nanoparticules fonctionnalisées.....	176
III.4. Calculs avec la fonctionnalisation amino-thiol.....	177
IV. Conclusion	179
V. Références.....	180
Conclusion	183
Perspectives : mesures couplées de microscopie optique, de spectroscopie UV-visible et de KPFM sur des AuNPs fonctionnalisées	189
I. Mesures en champ clair.....	190
I.1. Réaliser un dépôt d'AuNPs contrôlé spatialement	190
I.2. Obtenir une faible densité d'AuNPs.....	190
I.3. Mesurer la LSPR sur une petite quantité d'AuNPs.....	191
I.3.1) Sur des AuNPs de 16 nm de diamètre.....	191
I.3.2) Sur des AuNPs de diamètres supérieurs à 80 nm	192
II. Mesures en champ sombre	193
III. Références	196

Avant-propos

La recherche scientifique sur les nanomatériaux est devenue primordiale depuis plus d'une vingtaine d'années et met en lumière les propriétés spécifiques que crée la réduction de taille des objets. Elle concerne les métaux, les oxydes métalliques, les semiconducteurs et les matériaux organiques. La taille de ces objets est généralement inférieure à la centaine de nanomètres, et les formes sont variables selon que les objets ont 0, 1, 2 ou 3 dimensions (quantum dots 0D, nanofil 1D, nanoplaquettes 2D et particules 3D). Dans ce contexte de l'émergence des études des propriétés physico-chimie des nano-objets, les nanoparticules d'or (AuNPs) possèdent une place particulière. Ce sont des nano-objets que l'on peut qualifier de polyvalents : ils sont étudiés ou utilisés dans de nombreux domaines, de l'optique à la catalyse en passant par la biologie ou l'électronique, aussi bien pour des études fondamentales que pour des visées beaucoup plus applicatives. Nous pouvons citer par exemple le développement de capteurs (de contraintes mécaniques, de gaz), de matériaux aux propriétés catalytiques ou de dispositifs électroniques (transistor à un électron). Ces nanoparticules d'or sont particulièrement intéressantes pour la bande d'extinction apparaissant dans le spectre de leur réponse optique UV-visible. Cette bande provient de la résonance de plasmon de surface localisée (LSPR) dans ces AuNPs. La LSPR est la signature optique reconnaissable des AuNPs. Cette LSPR est intrinsèquement liée à l'état de charge des AuNPs via la densité électronique. L'idée de contrôler la LSPR via cet état de charge vient alors immédiatement.

Mon travail de thèse s'est effectué principalement à l'Institut des nanosciences de Paris (INSP), dans l'équipe physico-chimie et dynamique des surfaces. Cette équipe est spécialisée dans l'étude de systèmes nanométriques, surfaces, interfaces et nano-objets, par des techniques de croissance ou de synthèse chimique. Cela concerne notamment l'étude des propriétés optiques et électroniques de nanomatériaux de type nanocristaux colloïdaux, couches minces organiques, dispositifs hybrides organiques/inorganiques pour des applications dans la photodétection infrarouge, les transistors à un électron ou encore les capteurs. Durant ces trois dernières années, ce travail a également donné lieu à de multiples collaborations en France (Laboratoire de chimie de l'ENS Lyon, IRCÉLYON) ou à l'international (Chuiko Institute of Surface Chemistry, Ukraine).

Cette thèse a été financée en totalité par l'école doctorale ED 397, Physique et Chimie des Matériaux, dirigée par Christian Bonhomme, avec une bourse obtenue à l'issue d'un concours. L'objectif du projet présenté était d'établir un couplage entre les propriétés optiques des nanoparticules d'or, ou plus exactement leurs propriétés plasmoniques, et leur état de charge. Le but fixé était alors la fabrication d'un dispositif optoélectronique à base de nanoparticule d'or dont la couleur serait contrôlable électriquement. En étudiant la littérature et les dispositifs de ce type déjà existants, nous perçûmes le caractère déterminant des interfaces de contact entre les AuNPs et le matériau adjacent (électrolyte, semi-métal, molécules organiques). Une façon de l'étudier, afin de trouver une voie de contrôle précis des propriétés électroniques, consiste à s'intéresser à une propriété spécifique : le travail de sortie. Celui-ci reflète bien la structure de bande d'un matériau et les propriétés d'extraction et de transport de charge dans un dispositif. L'objectif ici consiste en premier lieu à mesurer des variations de travail de sortie locales sur les AuNPs, induites par une fonctionnalisation chimique. Ces mesures font appel à la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) que

nous avons abondamment employée lors de cette thèse. Elles vont mettre en lumière de multiples effets associés au travail de sortie des AuNPs fonctionnalisées et supportées. La perspective des travaux présentés est de mesurer les propriétés optiques locales des AuNPs, modulées par cette variation de travail de sortie induite chimiquement. Ainsi, le couplage entre propriétés optiques et propriétés électroniques serait montré précisément et ouvrirait la voie à d'autres types de dispositifs optoélectroniques à base d'AuNPs.

L'ensemble du travail présenté dans ce manuscrit se compose de six chapitres. Une conclusion générale de ce travail ainsi que les perspectives qu'il ouvre se trouvent à la fin du manuscrit.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique détaillée de tous les aspects venant à être développés pour l'étude expérimentale et théorique du travail de sortie des nanoparticules d'or. Cela comporte la définition du travail de sortie pour un métal en général, pour une surface d'or en particulier, la façon dont il peut être modulé par la chimie de surface et quels sont les effets attendus lors du passage de la surface plane au nano-objet. Tous ces éléments vont permettre la mise en place précise du cadre de notre étude expérimentale et théorique.

Le second chapitre est consacré aux techniques expérimentales et aux méthodes de modélisation employées dans cette thèse. Les techniques expérimentales rassemblent les procédés de synthèse et de dépôt des nanoparticules d'or (AuNPs), la méthode de mesure de leurs propriétés optiques, les techniques de caractérisations morphologiques des surfaces, et enfin une grande partie est dédiée à la méthode de mesure du travail de sortie par KPFM. La méthode de calcul des propriétés structurales et électroniques des systèmes étudiés expérimentalement fait ensuite l'objet de la dernière partie.

Le troisième chapitre porte sur l'étude des propriétés morphologiques et de travail de sortie de surfaces d'or fonctionnalisées par des couches moléculaires auto-assemblées (SAM). La méthode de préparation des surfaces d'or est décrite précisément dans la première partie, notamment dans le but d'y greffer des AuNPs. C'est la première étape de construction de l'échantillon : le substrat des AuNPs pour la mesure de leur travail de sortie. Enfin, la mesure du travail de sortie absolu de ces surfaces d'or fonctionnalisées par la méthode de Kelvin est détaillée et discutée.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la fonctionnalisation des AuNPs par les mesures de leurs propriétés optiques. Ces mesures sont effectuées sur différents substrats en transmission et en réflexion et sont confirmées par les modèles adaptés. Ces mesures sur des substrats sont également comparées à des mesures de nanoparticules fonctionnalisées en suspension colloïdale. Ces mesures optiques permettent la mise en place des autres éléments nécessaires à la fabrication des interfaces hybrides.

Le cinquième chapitre présente les résultats principaux de la thèse sur la mesure du travail de sortie d'AuNPs supportées et fonctionnalisées par KPFM.

Enfin, le sixième chapitre porte sur les résultats obtenus par la modélisation théorique des systèmes étudiés d'interfaces hybrides organiques/inorganiques contenant des AuNPs. Tous les systèmes intermédiaires ainsi que l'interface complexe sont décrits en matière de géométrie, d'énergie d'adsorption et de travail de sortie. Ces résultats théoriques vont établir un soutien fort aux résultats expérimentaux obtenus dans les chapitres précédents.

Chapitre 1 : Contexte et état de l'art sur le travail de sortie d'un métal

Ce travail de thèse vise à mesurer et calculer une propriété fondamentale en physique et chimie des matériaux, le travail de sortie. C'est une propriété déjà connue pour les matériaux massifs, et l'un des objectifs de notre étude est d'en étudier les aspects nanométriques. Le matériau support de cette étude est un nano-objet bien connu pour sa couleur dans le visible spécifique à sa taille nanométrique : les nanoparticules d'or (AuNPs). Nous cherchons à montrer un nouveau moyen de contrôle du travail de sortie des nanoparticules d'or. Pour cela nous allons confronter trois approches différentes : deux techniques de mesures expérimentales et une approche théorique de modélisation. L'objectif à plus long terme est de coupler le travail de sortie des nanoparticules fonctionnalisées avec leurs propriétés optiques.

Dans la première partie de ce chapitre nous allons définir le travail de sortie d'un matériau et nous étudierons comment les propriétés de surface le modifient. Nous montrerons au travers d'exemples extraits de la littérature l'intérêt de contrôler le travail de sortie d'un matériau. Puis dans une deuxième partie nous aborderons plus en détail le cas du matériau que nous avons choisi, l'or : quel est son travail de sortie dans le cas d'une surface plane étendue (par comparaison avec un nano-objet) et comment le modifier. Dans une troisième partie nous développerons les principes de mesure du travail de sortie d'un matériau pour les trois méthodes les plus courantes. La quatrième partie sera consacrée aux questions que pose le passage de la surface plane métallique à la nanoparticule, sur l'évolution de son travail de sortie. Ces questions vont permettre de donner une direction précise à notre recherche, et vont déterminer précisément le système expérimental développé et étudié dans ce travail de thèse. Enfin, compte tenu de l'approche théorique que nous avons souhaitée pour soutenir les mesures expérimentales, la dernière partie portera sur une présentation de la bibliographie récente à propos de la modélisation théorique des interfaces hybrides organiques/inorganiques et des nanoparticules métalliques.

I. Pourquoi étudier le travail de sortie d'un métal ?

I.1. Définition du travail de sortie

Le travail de sortie est une propriété fondamentale en physique et chimie des matériaux, et est étudiée depuis plus d'une centaine d'années [1]–[5]. D'après N. Ashcroft et D. Mermin, le travail d'extraction ou travail de sortie est défini comme [6] (p 422) :

« l'énergie minimale nécessaire pour enlever un électron de l'intérieur du solide vers une position immédiatement à l'extérieur, « immédiatement à l'extérieur » désignant une distance de la surface grande à l'échelle atomique, mais petite comparée aux dimensions linéaires du cristal [...]. ». (voir Figure 1 a)).

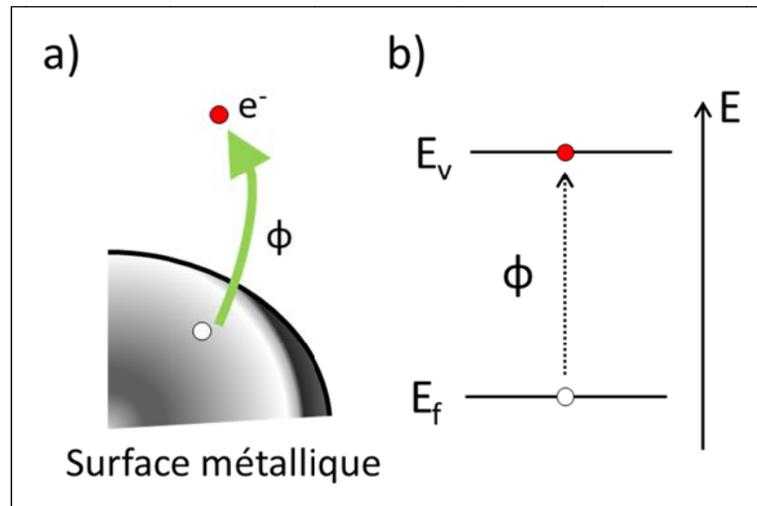


Figure 1 : a) schéma du travail de sortie d'un métal et b) diagramme énergétique correspondant avec les niveaux du vide E_v , de Fermi E_f et le travail de sortie Φ .

Pour l'écrire de manière plus formelle, le travail de sortie est la différence entre deux états énergétiques d'un cristal : l'état initial avec N électrons et l'état final avec $N-1$ électrons. C'est la première définition du travail de sortie qui a été donnée par Wigner et Bardeen en 1935 [7], [8]. Dans l'état final un électron a été retiré du cristal, se retrouve alors au repos et n'interagit plus avec son image dans le cristal. Cet électron ne possède donc que l'énergie potentielle électrostatique du vide E_v . Le travail de sortie Φ est donc la différence entre l'énergie de l'état final $N-1$ au repos, soit E_{N-1} , et l'énergie de l'état initial N , c'est à dire E_N . À cette différence, E_v doit être ajoutée. Ce qui donne :

$$\Phi = (E_{N-1} + E_v) - E_N \quad (1)$$

Cette définition est vraie dans le vide et à température nulle. Pour des températures non nulles, le mouvement d'un électron est un changement d'état thermodynamique. Selon les lois de la thermodynamique, Le mouvement de l'électron peut être caractérisé par le potentiel chimique des électrons, μ . Ce qui donne alors $E_{N-1} - E_N = \mu$.

Pour les métaux, le potentiel chimique est égal à l'énergie de Fermi E_F , avec une déviation d'environ 0.01% [6]. Ainsi le travail de sortie peut s'écrire (voir Figure 1 b)) :

$$\Phi = E_v - E_F \quad (2)$$

C'est l'expression générale du travail de sortie d'un matériau. Dans cette expression de Φ , la distance à laquelle l'électron est considéré comme n'interagissant plus avec son image à la surface est importante à définir car elle va donner la valeur de E_V . Cette distance va dépendre du système étudié. Par exemple dans le cas d'un système idéal, comme un cristal homogène s'étendant à l'infini, E_V est considéré comme se trouvant à l'infini. Mais dans le cas d'un cristal réel et de taille fini, comme le travail de sortie va varier selon les facettes cristallographiques, plusieurs paramètres sont à prendre en compte. D'une part il faut considérer une distance suffisamment grande pour que la force de la charge image soit négligeable, soit environ $1\mu\text{m}$ [9], mais d'autre part il faut également une distance suffisamment petite pour que l'électron ne subisse pas l'influence des autres facettes cristallines [3]. Nous verrons aussi dans le dernier chapitre consacré à la modélisation DFT que cette distance sera très importante pour les calculs de travaux de sortie des systèmes nanométriques.

Différence entre le travail de sortie et le potentiel d'ionisation

Il existe une autre propriété, similaire conceptuellement au travail de sortie, appelée potentiel d'ionisation (IP). L'IP décrit l'énergie nécessaire pour extraire un électron de valence à un atome isolé ou une molécule à l'état gazeux, afin de former un ion. Cette définition est très proche de celle donnée précédemment pour le travail de sortie d'un matériau. Cependant pour un matériau donné les deux quantités sont très différentes : les mesures montrent que l'IP est environ 1.8 fois plus grande que le travail de sortie [10] (voir Figure 2). Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit n'abordent pas les mesures d'IP.

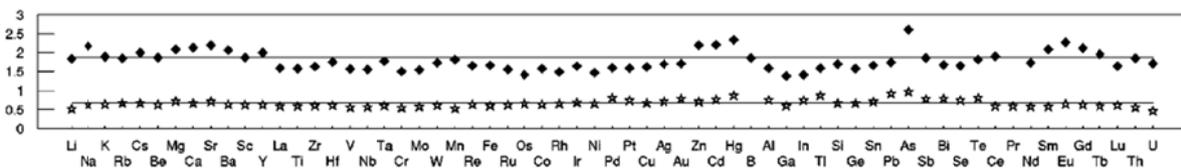


Figure 2 : losanges noirs : rapport entre IP et WF. Étoiles (données non discutés ici) : rapport entre la racine cubique de la polarisabilité et la moitié de la distance entre plus proches voisins dans le cristal. Image reproduite d'après [10].

I.2. Variations locales de travail de sortie

Dipôle de surface induit par l'arrangement cristallin

L'équation (2) décrit le travail de sortie d'une surface uniquement à partir des propriétés électroniques du volume. Mais même pour une surface idéale (sans adsorbats ou défauts) l'énergie nécessaire à l'électron pour être extrait dépend également des propriétés électriques de surface.

À une distance très proche de la surface, sur les dix premiers Å, la densité électronique n'est pas nulle car la barrière de potentiel à l'interface entre le solide et l'extérieur n'est pas infinie [11] (voir Figure 3 a)). Dans ce modèle dit de Jellium un excès de charges négatives est formé sur la surface [8], [12]. La neutralité électrique de la surface est préservée par un excès de charges positives juste sous la surface. L'ensemble de ces deux densités de charges forme alors naturellement un dipôle de surface (voir Figure 3 a)).

Ce dipôle de surface crée alors une barrière énergétique, W_s , supplémentaire à franchir pour l'électron (voir Figure 3 b)). Selon la densité de dipôles de surface et la manière dont la densité de charges en surface diffère du volume, W_s s'en trouvera modifiée, augmentant alors le travail de sortie [6].

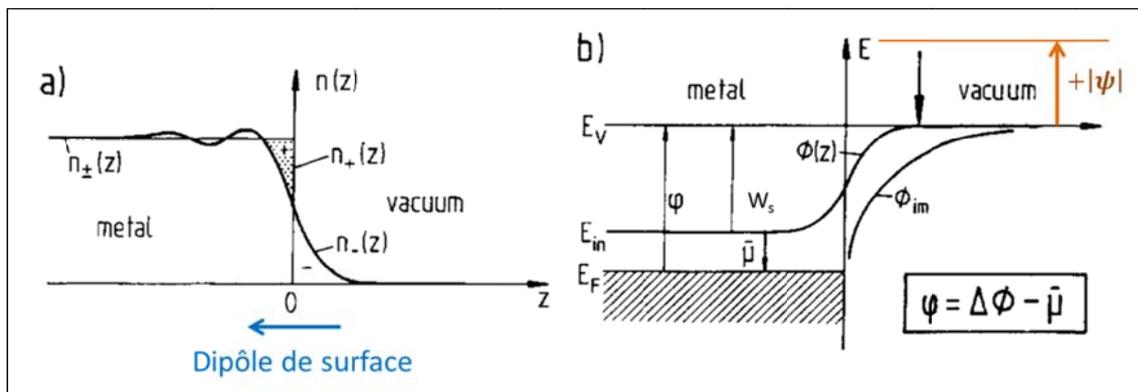


Figure 3 : a) densité de charge $n_{\pm}(z)$ perpendiculaire à une surface de « Jellium », formant le dipôle de surface. b) diagramme de bandes correspondant avec ϕ , le travail de sortie du métal. ϕ dépend de la barrière de potentiel de surface W_s formée par la couche dipolaire (a), et d'un potentiel chimique $\bar{\mu}$ défini d'après une énergie de référence E_{in} , l'énergie électrostatique de volume du matériau. $|\psi|$ est une barrière énergétique supplémentaire formée par les adsorbats de surface et altérant le travail de sortie du matériau. D'après [12], [13].

Dans cette configuration le travail de sortie du matériau peut alors être défini de la façon suivante :

$$\Phi = E_V - E_F = W_s - \bar{\mu} = W_s - (M - E_{in}) \quad (3)$$

où $\bar{\mu}$ est le potentiel chimique « relatif », avec comme référence l'énergie totale électrostatique du volume, E_{in} . Pour résumer, le travail de sortie du matériau dépend d'une contribution surfacique W_s et d'une contribution volumique $\bar{\mu}$.

L'influence de W_s sur le travail de sortie a été mesurée en 1941 par Smoluchowski [14]. Dans son étude Smoluchowski a déterminé le travail de sortie de différentes faces cristallographiques d'un cristal et montré que pour un cristal métallique FCC, plus la compacité d'une face était grande, plus son travail de sortie augmentait. Cela a été observé expérimentalement pour différentes faces de Cu [15], [16].

Dipôles induits par des adsorbats

Lorsque les surfaces sont exposées sous air, des adsorbats (atomes ou molécules) peuvent se chimisorber (voir Figure 4 a) et b)) ou se physisorber (voir Figure 4 c)) sur la surface et induire alors des modifications de travail de sortie des surfaces.

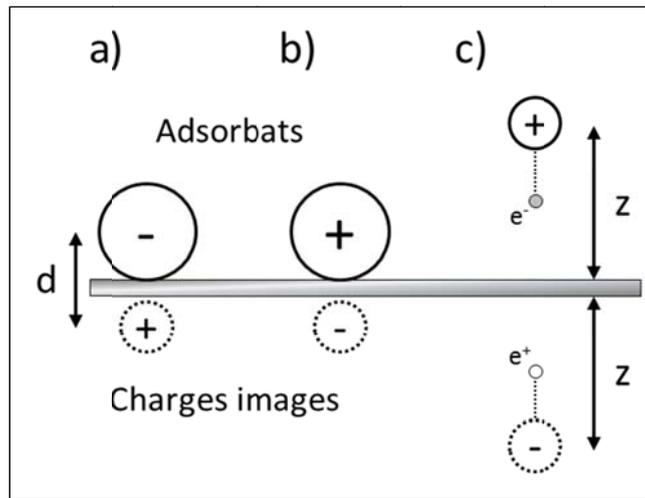


Figure 4 : adsorbats chimisorbés a) électronégatif, b) électropositif. Le transfert de charges donne lieu à la formation d'un dipôle de surface. c) modèle de physisorption d'un atome : l'ion positif et son électron de valence interagissent avec leur image sous la surface. D'après [9], [11], [13].

Si un adsorbat à caractère électronégatif (voir Figure 4 a)) vient se chimisorber sur la surface alors les électrons vont être transférés depuis la surface. L'adsorbat porte alors une charge négative, induisant une charge image positive sous la surface à distance équivalente d [11]. Ces deux charges forment alors un dipôle de surface supplémentaire, qui vient s'ajouter au dipôle de surface induit par les arrangements atomiques de surface. Dans le cas d'un adsorbat électropositif chimisorbé, le dipôle induit est de sens opposé (voir Figure 4 b)). Dans le cas d'adsorbats physisorbés (voir Figure 4 c)), les électrons de valence et la charge du noyau interagissent avec leurs images sous la surface et forment également un dipôle dont la force sera fonction de la distance z entre l'adsorbat et la surface.

Les dipôles induits par les adsorbats vont créer un champ électrique supplémentaire qui aura pour effet de faciliter ou d'empêcher l'extraction d'un électron. La direction de ce champ électrique induit va donc former une barrière de potentiel $\pm|\psi|$ qui va s'ajouter au niveau du vide (voir Figure 3 b)). Un adsorbat électronégatif (respectivement électropositif) formera une barrière $+|\psi|$ (respectivement $-|\psi|$) augmentant (respectivement diminuant) le travail de sortie de la surface.

Pour résumer le travail de sortie est donc une propriété sensible à de nombreux facteurs : la composition chimique, l'arrangement cristallin mais aussi les altérations de surfaces, de nature physique (rugosité) ou chimique (environnement sous air ou sous vide). Une modification des distributions de charges surfaciques, quel que soit le moyen est une modification de travail de sortie.

I.3. Exemples bibliographiques des intérêts de la modification du travail de sortie d'un matériau

Depuis ces dix dernières années, avec le développement des dispositifs optoélectroniques à base de matériaux organiques, l'étude du travail de sortie des matériaux et de son contrôle sont devenus des aspects fondamentaux pour l'assemblage de matériaux multicouches [17]–[19]. D'une manière

générale, le but recherché est d'améliorer le contact à l'interface entre les électrodes métalliques et les couches organiques semiconductrices. Dans un dispositif, cela permet ainsi de contrôler l'injection des charges et leur transport dans les différentes couches. Plus exactement il s'agit de faire correspondre les travaux de sortie de la cathode et de l'anode, respectivement avec la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) de la couche donnant des électrons, et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) de la couche acceptrice [20]–[22].

Modifier le travail de sortie d'électrodes métalliques planes

Comme nous l'avons déjà mentionné, les propriétés électroniques des métaux usuels sont majoritairement connues et étudiées depuis plus d'une centaine d'années. Mais leur utilisation pour réaliser des assemblages complexes dans des dispositifs électroniques nécessite de les manipuler précisément. Et pour cela, plusieurs stratégies existent. Une façon d'ajuster de manière relative les niveaux du vide des matériaux peut consister à déposer des couches à bas travail de sortie sur des électrodes métalliques [23]. D'autres études ont montré la modification de travail de sortie d'électrodes métalliques par la physisorption de molécules organiques et par les transferts de charges que celles-ci induisent [24].

Une autre manière de manipuler le travail de sortie d'électrodes métalliques ou semiconductrices est d'utiliser des couches moléculaires auto-assemblées (SAM) fortement liées au substrat [20], [25]–[30]. Ce type de stratégie trouve directement des applications pour la manipulation d'électrodes métalliques [20], [26], [31], pour les cellules solaires [32], pour l'OLED (« organic light emitting diode ») [33], ou pour les transistors à base de matériaux organiques [34], [35]. La Figure 5 [30] est un exemple de modification du travail de sortie de la surface d'or par une couche moléculaire de dithiocarbamate dans le but de fabriquer des électrodes à bas travail de sortie pouvant être intégrées dans des diodes.

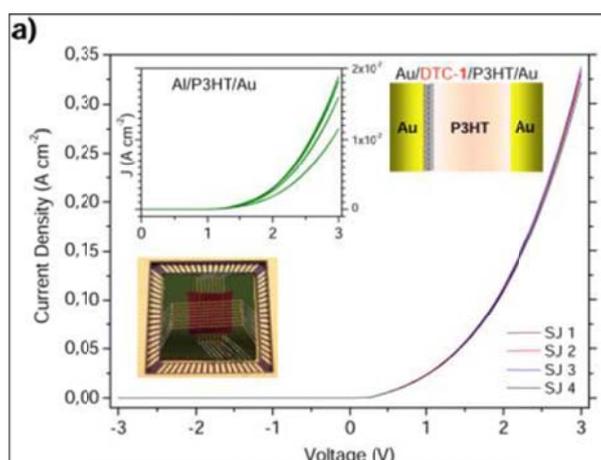


Figure 5 : caractéristiques des jonctions Au/SAM(dithiocarbamate)/P3HT/Au. Image reproduite de [30].

Modifier le travail de sortie de nanoparticules métalliques

Afin d'accroître les performances des dispositifs électroniques, la réduction de la taille des composants et leur optimisation est un enjeu très important. Dans ce sens, l'emploi de nanoparticules métalliques en micro- et nano-électronique apporte des propriétés supplémentaires à exploiter : le libre parcours moyen des électrons dans le métal devient commensurable avec la taille de la particule ce qui a pour effet d'affecter les propriétés électroniques et optiques, et de rendre faisable de nouveaux systèmes. L'utilisation de nanocristaux synthétisés en solution colloïdale puis déposés en film pour la réalisation de dispositifs électroniques et optoélectroniques a montré depuis ces dernières décennies des avancées très prometteuses [36].

La présence de ligands sur les nanoparticules est l'un des principaux facteurs de la modulation des propriétés optoélectroniques des nanoparticules et reste largement exploitée. Par exemple dans un article publié en 1995 dans *Science*, Collier *et al.* ont montré qu'il était possible d'ajuster de façon réversible les propriétés électriques de nanoparticules d'argent : elles passent alors d'un caractère isolant à semi-conducteur, puis à un caractère métallique [37]. Ce phénomène se produit en changeant l'épaisseur du ligand des nanoparticules et montre l'influence capitale de ces molécules de surface sur les propriétés électroniques du nanomatériau.

Pour revenir plus spécifiquement à la propriété physique qui est au centre de ce travail de thèse, le travail de sortie, les nanoparticules peuvent également être intégrées à des matériaux au travail de sortie modulable. Par exemple des assemblées de nanoparticules d'or électrostatiquement liées avec de la poly-L-lysine affichent des variations de travail de sortie de centaines de meV en fonction de l'épaisseur des couches de nanoparticules [38]. Plus récemment, dans un article paru en 2015 P. Wang *et al.* ont mesuré par KPFM la modification du travail de sortie d'assemblées de nanoparticules d'argent déposées à l'interface eau-air par méthode de Langmuir. La différence de travail de sortie mesurée a été induite par un échange de ligands sur les nanoparticules et se situe entre 150 et 250 meV [39]. Les nanoparticules apparaissent donc comme des objets très prometteurs pour la modulation du travail de sortie.

Enfin, pour les nanoparticules, ces modifications de travail de sortie ont des conséquences sur d'autres propriétés : elles peuvent également induire des modifications des propriétés optiques. C'est le cas par exemple avec les nanoparticules d'argent où il a été montré un couplage entre la variation du travail de sortie et le décalage de la résonance plasmon [40].

II. Travail de sortie de surfaces d'or et modifications chimiques induites

II.1. Le travail de sortie de l'or

Comme nous l'avons vu précédemment le travail de sortie d'un métal dépend de sa composition chimique, et plus largement de son état de surface (cristallinité, adsorbats). Dans nos travaux nous nous sommes donc intéressés plus particulièrement à un métal, l'or. Dans une étude sur la modification du travail de sortie, la référence doit être choisie avec soin (par comparaison avec la littérature existante). La valeur la plus communément admise pour une surface d'or est de

$\Phi = 5.1$ eV, mais cette valeur correspond à un cas bien précis. Car selon les conditions expérimentales, des écarts importants autour de cette valeur peuvent être attendus. En 1964 B. J. Hopkins et J. C. Rivière rapportaient que le travail de sortie d'une surface d'or était comprise entre 4.68 ± 0.03 eV et 4.97 ± 0.02 eV, selon leurs mesures et la littérature existante d'alors [41].

Nous avons donc collecté des valeurs de travaux de sortie de l'or dans la littérature, mesurées expérimentalement et avec différentes techniques. Les valeurs et articles cités ici ne forment pas une liste exhaustive de toute la littérature mais donnent un ensemble de données reflétant les cas les plus courants. Pour d'autres valeurs complémentaires, le lecteur peut par exemple se référer à la revue écrite par H. Kawano pour obtenir le travail de sortie d'une surface d'or déposée sur des substrats tels que Ta ou Ru (ainsi que d'autres métaux) [42].

Tout d'abord les valeurs de travail de sortie de l'or en fonction de l'orientation cristalline sont données dans le Tableau 1. Chaque orientation cristalline possède son propre travail de sortie allant de 4.96 à 5.47 eV [5]. Parmi ces valeurs, c'est surtout à la surface (111) à laquelle nous prêterons le plus d'attention dans notre étude.

Tableau 1 : travaux de sortie des surfaces d'or mesurés expérimentalement en fonction de l'orientation cristalline.

Surface Au	ϕ (eV)	Technique et référence
Au(111)	5.31	Photoémission [2], [3]
	5.30 ± 0.005	Potentiel de contact [43]
	5.26 ± 0.04	Photoémission [44]
	$5.3-5.6 \pm 0.1$	Potentiel de contact [45]
	5.3	Photoémission [46]
Au(110)	5.37	Photoémission [2], [3]
	5.12 ± 0.07	Potentiel de contact [43]
	5.20 ± 0.04	Photoémission [44]
Au(100)	5.47	Photoémission [2], [3]
	5.22 ± 0.04	Photoémission [44]
(311)	5.16 ± 0.07	Potentiel de contact [43]
(210)	4.96 ± 0.07	Potentiel de contact [43]

Ensuite les autres données qui vont notamment nous préoccuper concernent les valeurs de travaux de sortie de l'or polycristallin. Expérimentalement c'est le type de surface le plus couramment et facilement obtenu. Selon l'état de surface engendré par le contact avec l'environnement, ou bien la méthode de préparation, le travail de sortie peut varier de 4.4 à 5.4 eV. Les valeurs du travail de sortie de l'or polycristallin en fonction de l'environnement sont résumées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : travaux de sortie de surfaces d'or polycristallines mesurés expérimentalement en fonction de la préparation et de l'environnement.

Surface Au	Travail de sortie (eV)	Référence
Polycristalline	5.1±0.1	[2], [3]
	4.25±0.02	[47]
Polycristalline + atmosphère ambiante	4.4-4.7	[48]
Polycristalline + ordonnée sous UHV	5.0-5.1	[48]
Polycristalline + pulvérisation ions Ar	5.3-5.4	[48]
Polycristalline + évaporation UHV	5.4	[49]

II.2. Mécanismes de la modification du travail de sortie d'une surface d'or par adsorption d'une SAM

Nous l'avons vu au travers de quelques exemples dans la partie précédente, le travail de sortie d'une surface métallique peut être modifié par l'adsorption de molécules organiques [50]. Dans notre étude nous allons étudier des molécules organiques spécifiques, possédant un groupement de tête thiolé et une chaîne alcane linéaire (voir Figure 6). En effet ces molécules sont connues pour former des SAM sur les surfaces métalliques, notamment les surfaces d'or [51].

Dipôles induits par adsorption d'une SAM

Dans cette partie nous allons décrire le mécanisme de modification du travail de sortie d'une surface métallique par une SAM d'alcane-thiol. Ce procédé a été particulièrement employé pour les surfaces d'argent [20], [52] et les surfaces d'or [26], [53], [54]. La SAM étant un adsorbat sur la surface, le mécanisme en question est gouverné par les dipôles de surfaces induits (voir partie I.2). Ce mécanisme permettra pour la suite de comprendre les modifications induites par d'autres types de SAM, ayant des fonctions chimiques différentes. La Figure 6 représente schématiquement les molécules organisées sur la surface : la tête thiol (R-SH) de la molécule (en jaune sur le schéma) forme ici une liaison avec la surface d'or. La nature exacte de cette liaison sera discutée un peu plus tard dans cette partie. La SAM sur la surface peut être vue en premier lieu comme la somme de deux dipôles moléculaires : μ_1 créé par la liaison or soufre, et μ_2 créé par la fonction chimique. C'est le dipôle total de la SAM créé par la somme de ces deux dipôles qui gouverne la modification de travail de sortie.

Tout d'abord concernant le dipôle μ_1 . La liaison entre la tête polaire de la molécule et la surface induit une modification de la répartition de charges. Dans ce cas la tête de la molécule avec l'atome de soufre est chargée négativement (accepteur d'électrons) et la surface d'or chargée positivement (donneur d'électrons), créant ainsi une différence de potentiel à la surface. Le dipôle μ_1 pointe alors vers la surface d'or. Cette modification du potentiel électrostatique par le dipôle μ_1 a pour effet de défavoriser l'arrachement d'un électron depuis la surface et donc d'augmenter le travail de sortie.

Ensuite, dans le cas des chaînes alcanes avec une fonction CH₃ le dipôle μ_2 créé par la chaîne est opposé au dipôle or-souffre [25], [26], [55]. Le dipôle total de la SAM μ_{Total} pointe ainsi hors de la

surface, ce qui a pour effet de diminuer le travail de sortie de la surface d'or d'un peu plus d'1 eV, pour différentes longueurs de chaînes [25], [31].

L'utilisation d'autres fonctions chimiques conduit à une modification chimique du travail de sortie différente de la fonction CH₃. L'utilisation d'une fonction fluorée conduit notamment à l'augmentation du travail de sortie [20], [26], [31].

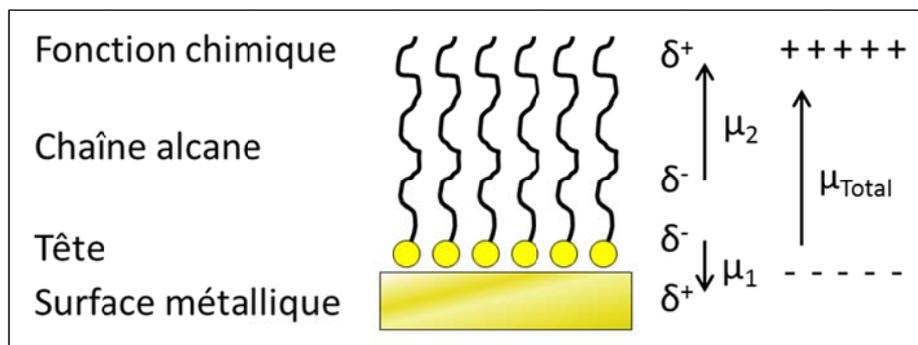


Figure 6 : schéma d'une monocouche d'alcane-thiol greffée sur or avec les dipôles de surfaces μ_1 et μ_2 correspondant, formés respectivement par la liaison entre la tête de la molécule et la surface d'or et par la fonction chimique. Les densités de charges δ^+ et δ^- de chaque dipôle sont aussi notées. Le sens du dipôle totale de la SAM est donné par μ_{total} et les densités de charges correspondantes.

La Figure 6 permet de comprendre le mécanisme de formation d'un dipôle total induit par la SAM sur la surface mais reste un schéma simplifié de la réalité. La nature du dipôle μ_1 peut par exemple être discutée et nous allons aborder cette question dans les paragraphes suivants. D'autres effets plus complexes, dépolarisants, dus à des effets collectifs des molécules, peuvent aussi influencer le dipôle total (effets que nous reverrons dans le chapitre 3). Enfin la géométrie d'adsorption des molécules est aussi un paramètre essentiel pour le sens et la force du dipôle induit (voir chapitre 3 et chapitre 6). Dans notre étude, le sujet portera surtout sur l'effet de différentes fonctions chimiques.

La liaison or-soufre dans les SAMs

Notre travail ayant pour objet l'étude expérimentale et théorique des surfaces métalliques (étendues ou nanoparticule) fonctionnalisées par des molécules thiolées, le type de liaison formée entre la tête des molécules (avec l'atome de soufre) et l'or est une question importante dans la compréhension des systèmes.

Dans un article de 1990, Ulman et Evans rapportent que le procédé d'adsorption couramment décrit consiste en l'adsorption rapide de la molécule via la fonction thiol et la formation d'une liaison forte (40-45 kcal/mol) avec le substrat via un thiolate ($R-S^-$) [55], [56]. Dans ce cas l'hydrogène terminal de la fonction $-SH$ se dissocie pour donner lieu à H_2 ou H_2O . La liaison Au-S est alors une liaison fortement polaire. D'autres articles rapportent également le caractère fort de la liaison or-soufre [57].

Mais toute la littérature n'est pas uniforme sur ce sujet. Dans un article publié en 2003 D. M. Alloway *et al.* rapportent que le transfert de charges créé par la liaison or-soufre ainsi que le dipôle formé ne sont pas aussi forts que la littérature passée a pu le mentionner [31]. De même, d'après leurs calculs, P. C. Rusu et G. Brocks (2006) affirment que la répartition de charge est telle que le dipôle formé est faible et que la liaison or-soufre est quasi apolaire [58]. Dans ce cas c'est l'adsorption d'un radical R-S• sur l'or qui forme la liaison [20], [25], [58]. Cependant d'autres calculs DFT ont montré que ce scénario est moins probable que l'adsorption d'un thiol (R-SH) selon la réaction [59] :



Cette réaction montre le scénario le plus probable. Dans cette réaction la formation de dihydrogène et l'élimination depuis une surface Au(111) est un processus faiblement activé. L'autre possibilité de devenir de l'hydrogène est une réaction d'oxydation et la formation d'eau.

Cependant le sort de l'hydrogène dans les réactions d'adsorption sur les surfaces métalliques est aussi controversé. L'adsorption non dissociative de méthane-thiol sur une surface d'Ag(110) a notamment été montrée expérimentalement [60]. La non-dissociation de l'hydrogène lors de l'adsorption sur une surface d'or a également été prouvée expérimentalement pour des alcanethiols à 1 ou 3 carbones [61]. Leurs résultats montrent que sur une surface d'or Au(111) sans défaut, la molécule de méthane-thiol s'adsorbe sans dissociation de la liaison S-H. Ils mettent également en évidence que ce sont les défauts qui favorisent une scission de la liaison S-H. Cette non-dissociation de la liaison S-H sur Au(111) a aussi été montrée par la modélisation DFT [62]–[64].

Bref, le sujet n'est pas clos et dans les modélisations que nous présenterons dans le chapitre 6, nous retiendrons une forme non dissociée pour les alcanethiols.

III. Méthodes de mesure du travail de sortie

Il existe plus d'une dizaine de techniques différentes de mesure du travail de sortie d'un matériau [5]. Mais ces techniques peuvent être regroupées en deux catégories distinctes :

- 1) les techniques de mesures absolues par mesure d'un courant d'électrons émis par effet photoélectrique ou thermiquement
- 2) les techniques relatives (principalement de type « Kelvin Probe ») de mesures de la différence de travail de sortie entre deux métaux ou de la modification du travail de sortie après adsorption de molécules.

Dans cette partie nous allons décrire brièvement trois méthodes usuelles en physique pour mesurer le travail de sortie d'un matériau : l'émission thermoionique, les mesures de potentiel de contact et les mesures de photoémission. Pour une étude plus approfondie de ces méthodes expérimentales le lecteur pourra se référer aux ouvrages classiques [3], [9], [65].

III.1. Émission thermoionique

La mesure du travail de sortie en émission thermoionique repose sur la mesure du flux d'électrons émis par un métal lorsque celui-ci est chauffé. Le courant thermoionique est identifié comme le courant transporté par les électrons provenant du métal et qui ont acquis suffisamment d'énergie pour s'éloigner de la surface. Dans ce cas la densité de courant émis par unité de surface J croît avec la température T (K) selon l'équation de la forme suivante [1] :

$$J = AT^2 e^{-W/k_B T} \quad (5)$$

C'est l'équation de Richardson-Dushman [6], [66] où k_B est la constante de Boltzmann, W est le travail de sortie du métal et A est une constante pouvant légèrement varier selon le matériau. Ainsi en traçant $\ln(j/T^2)$ en fonction de $1/k_B T$ le résultat est une droite de pente $-W$. La température de chauffage du filament se situe autour de 1000- 1500 K.

Cette technique a permis de recenser les travaux de sortie de la plupart des métaux usuels. Dans notre étude nous n'allons pas employer cette technique de caractérisation. La technique de mesure absolue que nous allons utiliser est la photoémission.

III.1. Photoémission : XPS, UPS et PEEM

Les techniques de spectroscopie de photoémission permettent de sonder les états électroniques d'un matériau. Elles reposent sur la détection de l'énergie cinétique des électrons émis par effet photoélectrique. La technique XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), avec une source de photons X (200-2000 eV), est surtout utilisée pour sonder les énergies de liaison des niveaux de cœur. L'UPS (ultraviolet photoemission spectroscopy), avec une source UV (10-45 eV), sonde les niveaux de valence. Les deux techniques combinées donnent une caractérisation électronique efficace d'un matériau. L'UPS et l'XPS sont deux techniques de surface : en UPS l'information provient d'une profondeur de 2-3 nm, tandis qu'en XPS la profondeur sondée est d'une dizaine de nanomètres. Cette différence provient du fait que les électrons de plus haute énergie ont un libre parcours moyen inélastique plus important. Sur un spectre en photoémission, les décalages énergétiques des pics du signal sont subtils. Les spectres des bandes de valence sont alors souvent interprétés en comparaison avec des matériaux de structure électronique connue.

En XPS, ce sont les énergies de liaison associées aux orbitales atomiques spécifiques de chaque élément qui sont sondées. Le spectre XPS obtenu donne une intensité en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Cette technique est essentiellement utilisée pour étudier la composition chimique de la surface et la présence de liaisons spécifiques. Pour la mesure du travail de sortie d'un échantillon, c'est l'UPS qui est la technique de référence.

En UPS, le spectre est constitué des énergies cinétiques de deux populations d'électrons : les électrons primaires qui ne perdent pas d'énergie en traversant le matériau et les électrons secondaires diffusés inélastiquement. Le spectre des électrons primaires est caractéristique (en première approximation) de la densité d'état du matériau, et le spectre des électrons secondaires est

un fond continu superposé au spectre des électrons primaires. En supposant que le détecteur a été corrigé de son propre travail de sortie, la largeur totale du spectre des électrons est égale à :

$$E_{cutoff} = h\nu - WF_s \quad (6)$$

où WF_s est le travail de sortie de l'échantillon, E_{cutoff} est l'énergie de seuil. En UPS, l'échantillon est polarisé négativement afin de permettre aux électrons d'entrer dans le détecteur sans être stoppés.

Les techniques de mesure XPS et en UPS ne sont pas résolues spatialement : les électrons sont collectés depuis toute la surface et la source de photons est fixe. Il existe une autre technique de mesure de photoémission résolue spatialement appelée « Photoémission electron microscopy » (PEEM) où la distribution des photoélectrons est directement imagée à l'aide de lentilles électroniques [13]. En PEEM la résolution atteinte est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

III.2. Mesure des potentiels de contact

La mesure du travail de sortie par la mesure du potentiel de contact est une technique de mesure macroscopique sans résolution spatiale (Kelvin Probe), ou microscopique et résolue spatialement (Kelvin Probe Force Microscope), qui peut être pratiquée à l'air ou sous vide.

Le principe de fonctionnement est le suivant (voir Figure 7). Soient deux métaux connectés électriquement permettant ainsi le transfert de charges entre eux. Lorsque toutes les charges ont été transférées et que l'équilibre électrostatique est atteint, tous les électrons des deux métaux possèdent le même potentiel chimique et le niveau de Fermi des deux métaux sont alignés. Comme des charges ont été transférées, les deux matériaux ne sont plus au même potentiel électrostatique. Cette différence de potentiel électrostatique entre les deux faces des deux matériaux en contact peut alors s'exprimer en fonction des travaux de sortie des deux faces connectées.

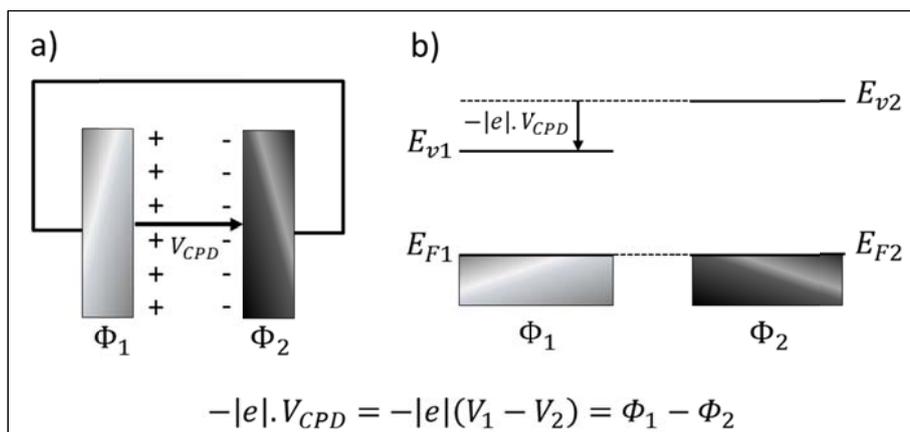


Figure 7 : a) schéma de la mesure du potentiel de contact V_{CPD} et b) diagramme énergétique correspondant. Schéma et diagramme d'après [13].

Dans cette configuration lorsqu'un électron du niveau de Fermi est extrait de la face métallique 2 puis introduit dans la face 1, alors par conservation de l'énergie il doit exister un champ électrique extérieur qui fournit à l'électron une énergie égale à la différence de travaux de sortie entre les deux métaux. Ce champ impose alors une différence de potentiel entre les deux faces des métaux appelée potentiel de contact (CPD) :

$$V_{CPD} = -|e|(V_1 - V_2) = \Phi_1 - \Phi_2 \quad (7)$$

La mesure de V_{CPD} donne alors la mesure de la différence de travail de sortie des matériaux. En connaissant le travail de sortie du matériau sonde, il est alors possible de faire une mesure absolue du travail de sortie du matériau. La calibration du travail de sortie de la pointe est élément fondamentale dans les mesures de travaux de sortie par potentiel de contact et sera discutée plus en détail pour nos mesures dans le chapitre 3.

Ce type de mesure est le principe de base de la méthode de Kelvin qui est la méthode principale utilisée dans les travaux de thèse présentés ici, avec les mesures de microscopie à sonde de Kelvin (KPFM). Cette technique va permettre de mesurer avec précision le travail de sortie sur des surfaces et des particules métalliques avec une résolution spatiale nanométrique. La description détaillée de la technique expérimentale sera donnée dans le chapitre 2.

III.3. Travaux de sorties de matériaux courants

Enfin le Tableau 3 liste les travaux de sorties de matériaux courants déterminés par les trois méthodes présentées ici [6]. Toujours selon Ashcroft, la valeur indiquée pour un métal dans son ensemble n'est fiable qu'à quelques pourcents. Ce constat provient du fait que le travail de sortie varie selon les faces cristallographiques et que sans y faire référence explicitement, le nombre donné représente une certaine moyenne. Il existe plusieurs travaux ayant compilé les travaux de sortie des matériaux auxquels le lecteur peut se référer [2], [3], [5], [67], [68], parfois très complètes[42] et qui restent des tables de valeurs de références standards [69].

Tableau 3 : travaux de sortie des métaux mesurés par les trois techniques : effet thermoionique, effet photoélectrique et potentiels de contact. Reproduit d'après [6].

Métal	W (eV)	Métal	W (eV)
Li	2.38	Fe	4.31
Na	2.35	Mn	3.83
K	2.22	Zn	4.24
Rb	2.16	Cd	4.1
Cs	1.81	Hg	4.52
Cu	4.4	Al	4.25
Ag	4.3	In	3.8
Au	4.3	Ga	3.96
Be	3.92	Tl	3.7
Mg	3.64	Sn	4.38
Ca	2.80	Pb	4.0
Sr	2.35	Bi	4.4
Ba	2.49	Sb	4.08
Nb	3.99	W	4.5

IV. Travail de sortie de nanoparticules métalliques et effets associés

Jusqu' alors nous avons discuté en détail le travail de sortie de surfaces d' or planes et les stratégies mises en œuvre pour le modifier. Pour des nanoparticules le problème est plus complexe et, toute proportion gardée, il existe peu d' articles traitant spécifiquement de ce sujet.

Dans cette partie nous allons donc étudier comment, lors du passage de la surface plane métallique au nano-objet, la propriété de travail de sortie va être modifiée et quelles conséquences cela peut avoir sur le système expérimental à envisager. Nous allons nous restreindre au cas des nanoparticules métalliques dont la taille n' est pas suffisamment petite pour faire apparaître des phénomènes de confinement quantique et des propriétés semi-conductrices (>2-3 nm) [70]–[73]. De plus nous n' allons pas aborder la question de la forme de la particule et uniquement discuter le cas des sphères.

IV.1. Travail de sortie d' une nanoparticule non-supportée

La première modification qui va intervenir dans le travail de sortie d' un nano-objet concerne bien entendu l' effet lié à sa taille. Dans cette partie nous allons analyser comment la taille de la particule va modifier le travail de sortie du matériau. Dans un article de 1981 D. Wood a montré théoriquement que le travail de sortie d' une nanoparticule augmente à mesure que la taille des nanoparticules diminue, selon l' équation suivante [74] :

$$WF(R) = WF_{\infty} + \frac{3}{8} \frac{e^2}{R(\text{Å})} \text{ eV} \quad (8)$$

où WF_{∞} est le travail de sortie de la surface plane et e est la charge élémentaire. Le travail de sortie des nanoparticules converge ainsi vers la valeur du travail de sortie du bulk pour des nanoparticules dont le diamètre est supérieur à ~ 20 nm. Au-delà le travail de sortie ne varie presque plus avec la taille de la particule.

Cette augmentation du travail de sortie avec la diminution de la taille des particules a été montrée expérimentalement. Tout d'abord des mesures de photoémission sur les nanoparticules d'argent en phase aérosol ont été réalisées par plusieurs groupes : en 1980 par Schmidt-Ott *et al.* [75] (c'est l'article à la base du travail théorique de Wood cité précédemment), puis en 1988 par Muller *et al.* [76], et enfin en 2011 par Zhou *et al.* [77].

Pour résumer, l'effet de taille sur le travail de sortie des nanoparticules concerne des nanoparticules de très petites tailles (< 20 nm). Au-delà les nanoparticules conservent des propriétés de travail de sortie du matériau massif. Là encore il faut garder à l'esprit que le travail de sortie mesuré sur la nanoparticule est une valeur comprenant les contributions des différentes faces cristallines de la particule.

Nous venons de le voir, les mesures expérimentales de cet effet de taille ont été réalisées sur des nanoparticules non-supportées. Or très souvent pour des applications les nanoparticules sont déposées sur des substrats pour former des structures complexes aux propriétés optoélectroniques intéressantes. Dans cette situation l'interaction entre la particule et le substrat peut modifier le travail de sortie apparent de la particule. C'est cet effet que nous allons étudier dans la partie suivante.

IV.2. Travail de sortie d'une nanoparticule supportée sur une surface

Lorsque les nanoparticules sont déposées sur un substrat, l'interaction électrostatique entre la nanoparticule et son substrat va modifier le travail de sortie apparent de la particule.

Prenons le cas de nanoparticules d'or déposées sur silicium. Dans un article publié en 2015 par Zhang *et al.* avec Olivier Pluchery, les auteurs mesurent en KPFM sous vide le travail de sortie des AuNPs greffées sur silicium par une couche d'accroche moléculaire [78]. Les nanoparticules étudiées mesurent entre 5 et 18 nm. Normalement dans ces conditions, le travail de sortie apparent de l'or est de 5.1 eV et augmente lorsque la taille de la particule diminue. Mais la mesure KPFM (image reproduite de l'article sur la Figure 8) montre que le travail de sortie des nanoparticules est fortement abaissé à environ 3.6 eV pour les plus petites particules. Les auteurs mesurent également une augmentation du travail de sortie des nanoparticules d'or avec l'augmentation de la taille de la particule. Cette modification forte (> 1 eV) du travail de sortie provient du décalage entre le travail de sortie des nanoparticules et celui de la couche organique support aux nanoparticules qui est de 3.4 eV. Cette différence de travail de sortie crée alors un transfert d'électrons vers la nanoparticule responsable de la baisse du travail de sortie de la particule et de cette évolution en fonction du diamètre. Pour résumer, par cet effet de support, l'état de charge de la nanoparticule est modifié ce qui va induire une modification du travail de sortie.

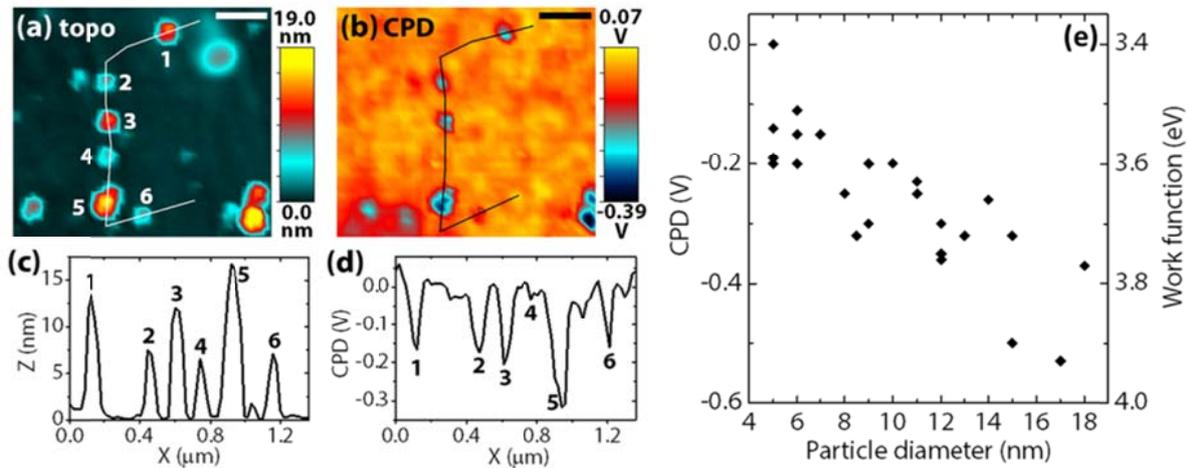


Figure 8 : travail de sortie de nanoparticules d'or déposées sur silicium en fonction de leur taille. Images KPFM de la topographie a), et du travail de sortie b). c) et d) Profils correspondant. e) travail de sortie des AuNPs en fonction de leur taille (échelle de droite). Image reproduite d'après [78].

Parfois dans certains cas où les nanoparticules déposées sur un substrat, l'effet de support n'est pas présent. Par exemple dans un article publié en 2007, Schnippering *et al.* ont mesuré le travail de sortie de multi-couches de nanoparticules d'argent avec des diamètres allant de 5 à 35 nm stabilisées par du citrate et adsorbées sur un substrat de Si(111) [79]. Ces mesures ont été réalisées avec la méthode de Kelvin sous atmosphère inerte. Comme dans les cas précédents des nanoparticules d'argents en phase aérosol le travail de sortie de la particule diminue en augmentant la taille de la particule. Ainsi, à l'aide de ce système de multi-couches en interaction électrostatique seul l'effet de taille est présent.

IV.3. Vers la manipulation du travail de sortie par la fonctionnalisation chimique de nanoparticules d'or intégrées dans une interface hybride

Nous avons donc vu jusqu'à présent deux effets pour modifier le travail de sortie des nanoparticules : l'effet de la taille de la particule entre 2 et 20 nm, et l'effet de support créant des transferts de charges. Dans notre étude nous voulons explorer une troisième voie de modification du travail de sortie des nanoparticules : la fonctionnalisation chimique, avec la même stratégie que celle employée sur des surfaces d'or planes.

Les nombreuses études sur les surfaces planes fonctionnalisées ont montré que c'était un moyen efficace d'ajuster le travail de sortie des surfaces métalliques. Concernant les nanoparticules, des travaux similaires à ceux que nous allons présenter ici ont été publiés en 2014 [40]. Dans cet article, Dadlani *et al.* ont réalisé des mesures de travaux de sortie sur des nanoparticules d'argent possédant un diamètre compris entre 5.5 et 74.5 nm, fonctionnalisées par du polyvinylpyrrolidone (PVP). Les atomes du ligand PVP liés aux nanoparticules d'argent sont plus électronégatifs. Les mesures ont été

réalisées par photoémission sur les nanoparticules déposées sur quartz. Les résultats montrent d'abord que le travail de sortie mesuré sur les nanoparticules fonctionnalisées par le PVP augmente significativement avec la taille de la particule (0.43 eV pour 75 nm). Ils montrent également par une mesure de référence avec une fonctionnalisation différente que c'est bien l'environnement chimique de la particule à l'origine de la modification du travail de sortie des nanoparticules d'argent. Cet article décrit donc le cas des nanoparticules d'argent ; dans notre étude nous souhaitons mesurer l'effet de la fonctionnalisation chimique sur des AuNPs sphériques. Pour cela nous allons devoir nous affranchir des deux effets mentionnés précédemment. Pour éviter l'effet de taille classique il suffit de travailler avec des nanoparticules de diamètres supérieurs à 15-20 nm. Nous allons donc utiliser des nanoparticules sphériques synthétisées par voie chimique. Cette méthode nous permettra également de modifier le diamètre des AuNPs et réaliser des mesures de travail de sortie en fonction de la taille des particules.

Pour ne pas mesurer un effet de support sur nos interfaces nous allons devoir élaborer une stratégie expérimentale. En effet nous voulons mesurer par KPFM le travail de sortie de nanoparticules isolées et fonctionnalisées. Nous devons donc fabriquer un substrat ne créant pas de déséquilibres de charges. Ceci sera étudié dans le chapitre 3.

V. Modélisation des systèmes hybrides SAM/Au

Du fait des avantages et applications possibles à la modification du travail de sortie de matériau, la littérature scientifique présente de nombreux exemples de descriptions théoriques des propriétés électroniques d'interfaces hybrides SAM/métal. Dans cette dernière partie nous allons passer en revue la littérature (non exhaustive) de ces dix dernières années sur la modélisation d'interfaces hybrides organiques/inorganiques. Nous n'aborderons pas la modélisation de matériaux semiconducteurs.

Nous allons surtout examiner les calculs des propriétés structurales et électroniques de deux types de systèmes : d'une part les surfaces d'or planes (111) fonctionnalisées et d'autre part les nanoparticules d'or (type clusters inférieurs à 1-2 nm) fonctionnalisées. De plus nous allons nous concentrer sur la fonctionnalisation par des molécules thiolées. Il existe beaucoup d'articles sur l'adsorption de molécules thiolées très petites, comme le méthane-thiol, sur or, afin d'étudier l'interaction or-soufre, les sites d'adsorption possibles, les énergies d'adsorption ou encore plus généralement les mécanismes d'adsorption mis en jeu [80]–[83]. Des calculs ont été effectués par exemple sur des molécules possédant un cycle aromatique adsorbées sur une surface d'or [84]. D'autres types de modélisation de SAMs sur or incluant des chaînes longues ou des fonctions chimiques modifiées ont également été effectués [64], [85], [86]. Ces études ont aussi calculé la modification du travail de sortie de surface Au(111) par des SAM [87].

Les systèmes de nanoparticules fonctionnalisées par des ligands thiols ont aussi été étudiés théoriquement [88]. La modélisation des propriétés structurales et électroniques de clusters métalliques fonctionnalisés par des molécules présente d'autres difficultés comme la structure elle-même de la nanoparticule, les différents sites d'adsorption possibles ou encore la taille du cluster [89]–[98].

Comme nous l'avons déjà mentionné, notre étude expérimentale de la mesure du travail de sortie de nanoparticules d'or fonctionnalisée sera soutenue par une modélisation théorique avancée. Suivant cette approche il existe des travaux associant mesures expérimentales et modélisation théorique sur des systèmes hybrides comme des surfaces d'or fonctionnalisées afin d'en étudier la structure [85] ou le travail de sortie [99], ainsi que sur des systèmes de nanoparticules d'or fonctionnalisées [91], [92], [95], [96]. Mais en revanche il n'existe pas à notre connaissance de travaux théoriques sur la modélisation d'interfaces hybrides de nanoparticules supportées et fonctionnalisées. Ce travail de thèse propose donc un autre type de modélisation : une interface hybride organique/inorganique d'une nanoparticule d'or supportée et fonctionnalisée afin de reproduire le plus fidèlement les résultats expérimentaux. Pour la modélisation de molécules auto-assemblées sur des surfaces métalliques des études ont montré l'importance des interactions faibles de Van der Waals de type dispersion à la fois pour les surfaces planes [86], [100] et à la fois pour des clusters [90]. Ces interactions seront prises en compte dans l'approche théorique mise en œuvre dans notre étude (voir Chapitre 2 et Chapitre 6).

VI. Conclusion

Étudier le travail de sortie d'AuNPs présente des intérêts fondamentaux dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques exploitant leurs propriétés plasmoniques. Jusqu'à présent la modification du travail de sortie des métaux par leur fonctionnalisation chimique a notamment été exploitée dans la fabrication d'électrodes métalliques. Dans le cas de surfaces d'or planes, selon la cristallinité et l'environnement, le travail de sortie est bien déterminé. En modifiant cet environnement par l'adsorption de SAM, notamment de molécules thiolées, la modification de travail de sortie induite par la SAM dépendra uniquement du type de molécule utilisé. Passer ensuite de la surface plane au nano-objet demande de tenir compte d'effets supplémentaires : à cause de la taille du nano-objet ou de son environnement direct (tous les matériaux avec lesquels il forme des interfaces ou des contacts). Ainsi l'étude complète de la mesure du travail de sortie d'AuNPs fonctionnalisées et supportées demande la réalisation d'échantillons complexes nécessitant une complémentarité des approches et des méthodes entre physique et chimie.

Voici les points que nous allons développer dans les prochains chapitres :

Nous aborderons tout d'abord la mesure du travail de sortie sur les surfaces d'or planes en fonction de la fonctionnalisation. Plusieurs fonctionnalisations chimiques ayant des effets différents sur le travail de sortie vont être utilisées. Les mesures réalisées dans ce prochain chapitre sont nécessaires afin d'obtenir une référence de travail de sortie sur les matériaux étudiés et afin de valider l'approche expérimentale en analysant les résultats obtenus avec la littérature existante. De plus cette étude sur les surfaces planes permettra d'étudier plus en détail les morphologies de surfaces des SAM sur or.

Puis nous nous intéresserons précisément à la fonctionnalisation des AuNPs avec des méthodes optiques basées sur la mesure de la résonance plasmon (sur des AuNPs greffées sur des surfaces ou en suspension colloïdale). Nous mesurerons alors l'effet de la fonctionnalisation sur les propriétés optiques. Ceci permettra de caractériser par une méthode indirecte les fonctionnalisations sur les surfaces des AuNPs.

Les propriétés électroniques, de travail de sortie, des AuNPs ainsi fonctionnalisées seront ensuite mesurées par KPFM.

Enfin l'approche théorique DFT permettra de modéliser les systèmes complets étudiés expérimentalement. La modélisation permettra entre autres de calculer le travail de sortie des systèmes et de confirmer les résultats obtenus en KPFM.

VII. Références

- [1] C. Herring and M. H. Nichols, "Thermionic Emission," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 21, no. 2, pp. 185–270, Apr. 1949.
- [2] H. B. Michaelson, "The work function of the elements and its periodicity," *Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 11, pp. 4729–4733, Nov. 1977.
- [3] J. Hölzl and F. K. Schulte, "Work function of metals," in *Solid Surface Physics*, P. D. J. Hölzl, D. F. K. Schulte, and D. H. Wagner, Eds. Springer Berlin Heidelberg, 1979, pp. 1–150.
- [4] S. Halas, "100 years of work function," *Mater. Sci.*, vol. 24, no. 4, 2006.
- [5] G. N. Derry, M. E. Kern, and E. H. Worth, "Recommended values of clean metal surface work functions," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 33, no. 6, p. 060801, Oct. 2015.
- [6] N. W. Ashcroft and M. D. Mermin, *Physique des solides*. EDP Sciences, 2002.
- [7] E. Wigner and J. Bardeen, "Theory of the Work Functions of Monovalent Metals," *Phys. Rev.*, vol. 48, no. 1, pp. 84–87, Jul. 1935.
- [8] J. Bardeen, "Theory of the Work Function. II. The Surface Double Layer," *Phys. Rev.*, vol. 49, no. 9, pp. 653–663, May 1936.
- [9] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, 6th ed. Springer International Publishing, 2015.
- [10] K. Wong, S. Vongehr, and V. V. Kresin, "Work functions, ionization potentials, and in between: Scaling relations based on the image-charge model," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 3, p. 035406, Jan. 2003.
- [11] G. Attard and C. Barnes, *Surfaces*. Oxford, New York: Oxford University Press, 1998.
- [12] K. Wandelt, "The local work function: Concept and implications," *Applied Surface Science*, vol. 111, pp. 1–10, Feb. 1997.
- [13] K. Kaja, "Développement de techniques nano-sondes pour la mesure du travail de sortie et application aux matériaux en microélectronique," 2010.
- [14] R. Smoluchowski, "Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals," *Phys. Rev.*, vol. 60, no. 9, pp. 661–674, Nov. 1941.
- [15] O. Renault, R. Brochier, A. Roule, P.-H. Haumesser, B. Krömker, and D. Funnemann, "Work-function imaging of oriented copper grains by photoemission," *Surface and Interface Analysis*, vol. 38, no. 4, pp. 375–377, Apr. 2006.
- [16] N. Gaillard, M. Gros-Jean, D. Mariolle, F. Bertin, and A. Bsiesy, "Method to assess the grain crystallographic orientation with a submicronic spatial resolution using Kelvin probe force microscope," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 15, p. 154101, Oct. 2006.
- [17] M. F. Calhoun, J. Sanchez, D. Olaya, M. E. Gershenson, and V. Podzorov, "Electronic functionalization of the surface of organic semiconductors with self-assembled monolayers," *Nature Materials*, vol. 7, no. 1, pp. 84–89, Jan. 2008.
- [18] Y. Song, L. Yan, Y. Zhou, B. Song, and Y. Li, "Lowering the Work Function of ITO by Covalent Surface Grafting of Aziridine: Application in Inverted Polymer Solar Cells," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 2, no. 1, p. 1400397, Jan. 2015.
- [19] M. Zhou *et al.*, "Effective work functions for the evaporated metal/organic semiconductor contacts from in-situ diode flatband potential measurements," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 1, p. 013501, Jul. 2012.
- [20] I. H. Campbell *et al.*, "Controlling Schottky energy barriers in organic electronic devices using self-assembled monolayers," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 20, pp. R14321–R14324, Nov. 1996.
- [21] N. Koch, "Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces," *ChemPhysChem*, vol. 8, no. 10, pp. 1438–1455, Jul. 2007.
- [22] C.-P. Cho and Y.-T. Tao, "Tuning of Metal Work Function with Organic Carboxylates and Its Application in Top-Emitting Electroluminescent Devices," *Langmuir*, vol. 23, no. 13, pp. 7090–7095, Jun. 2007.

- [23] R. B. Pode, C. J. Lee, D. G. Moon, and J. I. Han, "Transparent conducting metal electrode for top emission organic light-emitting devices: Ca–Ag double layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 23, pp. 4614–4616, May 2004.
- [24] B. Bröker *et al.*, "Gold work function reduction by 2.2eV with an air-stable molecular donor layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 24, p. 243303, Dec. 2008.
- [25] R. W. Zehner, B. F. Parsons, R. P. Hsung, and L. R. Sita, "Tuning the Work Function of Gold with Self-Assembled Monolayers Derived from X–[C₆H₄–C:C–]_nC₆H₄–SH (n = 0, 1, 2; X = H, F, CH₃, CF₃, and OCH₃)," *Langmuir*, vol. 15, no. 4, pp. 1121–1127, Feb. 1999.
- [26] B. de Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. van Woudenberg, and P. W. M. Blom, "Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 621–625, Mar. 2005.
- [27] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, "Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology," *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 4, pp. 1103–1170, Apr. 2005.
- [28] K. Asadi, F. Gholamrezaie, E. C. P. Smits, P. W. M. Blom, and B. de Boer, "Manipulation of charge carrier injection into organic field-effect transistors by self-assembled monolayers of alkanethiols," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 19, pp. 1947–1953, May 2007.
- [29] P. Stolar *et al.*, "Charge Injection Across Self-Assembly Monolayers in Organic Field-Effect Transistors: Odd–Even Effects," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 20, pp. 6477–6484, May 2007.
- [30] W. E. Ford *et al.*, "Organic Dipole Layers for Ultralow Work Function Electrodes," *ACS Nano*, vol. 8, no. 9, pp. 9173–9180, Sep. 2014.
- [31] D. M. Alloway *et al.*, "Interface Dipoles Arising from Self-Assembled Monolayers on Gold: UV–Photoemission Studies of Alkanethiols and Partially Fluorinated Alkanethiols," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 42, pp. 11690–11699, Oct. 2003.
- [32] H.-L. Yip, S. K. Hau, N. S. Baek, H. Ma, and A. K.-Y. Jen, "Polymer Solar Cells That Use Self-Assembled-Monolayer- Modified ZnO/Metals as Cathodes," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 12, pp. 2376–2382, May 2008.
- [33] S. G. J. Mathijssen *et al.*, "Manipulating the Local Light Emission in Organic Light-Emitting Diodes by using Patterned Self-Assembled Monolayers," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 14, pp. 2703–2706, Jun. 2008.
- [34] M. Halik *et al.*, "Low-voltage organic transistors with an amorphous molecular gate dielectric," *Nature*, vol. 431, no. 7011, pp. 963–966, Oct. 2004.
- [35] S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, M. A. Ratner, and T. J. Marks, "Molecular Self-Assembled Monolayers and Multilayers for Organic and Unconventional Inorganic Thin-Film Transistor Applications," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 14–15, pp. 1407–1433, Apr. 2009.
- [36] J. Yang, M. K. Choi, D.-H. Kim, and T. Hyeon, "Designed Assembly and Integration of Colloidal Nanocrystals for Device Applications," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 6, pp. 1176–1207, Feb. 2016.
- [37] C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Shiang, S. E. Henrichs, and J. R. Heath, "Reversible Tuning of Silver Quantum Dot Monolayers Through the Metal-Insulator Transition," *Science*, vol. 277, no. 5334, pp. 1978–1981, 1997.
- [38] M. Carrara, J. J. Kakkassery, J.-P. Abid, and D. J. Fermín, "Modulation of the Work Function in Layer-by-Layer Assembly of Metal Nanoparticles and Poly-L-lysine on Modified Au Surfaces," *ChemPhysChem*, vol. 5, no. 4, pp. 571–575, Apr. 2004.
- [39] P. Wang, D. Tanaka, S. Ryuzaki, S. Araki, K. Okamoto, and K. Tamada, "Silver nanoparticles with tunable work functions," *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 15, p. 151601, Oct. 2015.
- [40] A. L. Dadlani, P. Schindler, M. Logar, S. P. Walch, and F. B. Prinz, "Energy States of Ligand Capped Ag Nanoparticles: Relating Surface Plasmon Resonance to Work Function," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 43, pp. 24827–24832, Oct. 2014.
- [41] B. J. Hopkins and J. C. Riviere, "Work function values from contact potential difference measurements," *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 8, p. 941, 1964.

-
- [42] H. Kawano, "Effective work functions for ionic and electronic emissions from mono- and polycrystalline surfaces," *Progress In Surface Science*, vol. 83, pp. 1–165, Feb. 2008.
- [43] J. Lecoeur, J. P. Bellier, and C. Koehler, "Comparison of crystallographic anisotropy effects on potential of zero charge and electronic work function for gold {111}, {311}, {110} and {210} orientations," *Electrochimica Acta*, vol. 35, no. 9, pp. 1383–1392, Jan. 1990.
- [44] G. V. Hansson and S. A. Flodström, "Photoemission study of the bulk and surface electronic structure of single crystals of gold," *Phys. Rev. B*, vol. 18, no. 4, pp. 1572–1585, Aug. 1978.
- [45] D. Pescia and F. Meier, "Spin polarized photoemission from gold using circularly polarized light," *Surface Science*, vol. 117, no. 1, pp. 302–309, May 1982.
- [46] C.-T. Tzeng, W.-S. Lo, J.-Y. Yuh, R.-Y. Chu, and K.-D. Tsuei, "Photoemission, near-edge x-ray-absorption spectroscopy, and low-energy electron-diffraction study of C_{60} on Au(111) surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 3, pp. 2263–2272, Jan. 2000.
- [47] S. C. Jain, S. K. S. Krishnan, and F. R. S, "Thermionic constants of metals and semiconductors III. Monovalent metals," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 217, no. 1131, pp. 451–461, May 1953.
- [48] A. Kahn, "Fermi level, work function and vacuum level," *Materials Horizons*, vol. 3, no. 1, pp. 7–10, 2016.
- [49] W. M. H. Sachtler, G. J. H. Dorgelo, and A. A. Holscher, "The work function of gold," *Surface Science*, vol. 5, no. 2, pp. 221–229, Oct. 1966.
- [50] F. Li, Y. Zhou, F. Zhang, X. Liu, Y. Zhan, and M. Fahlman, "Tuning Work Function of Noble Metals As Promising Cathodes in Organic Electronic Devices," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2798–2802, Jul. 2009.
- [51] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza, "Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 5, pp. 1805–1834, Apr. 2010.
- [52] J.-P. Hong, A.-Y. Park, S. Lee, J. Kang, N. Shin, and D. Y. Yoon, "Tuning of Ag work functions by self-assembled monolayers of aromatic thiols for an efficient hole injection for solution processed triisopropylsilyl ethynyl pentacene organic thin film transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 14, p. 143311, Apr. 2008.
- [53] S. H. Kim, J. H. Lee, S. C. Lim, Y. S. Yang, and T. Zyung, "Improved Contact Properties for Organic Thin-Film Transistors Using Self-Assembled Monolayer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 1A, p. L60, Dec. 2003.
- [54] A. Turchanin, D. Käfer, M. El-Desawy, C. Wöll, G. Witte, and A. Götzhäuser, "Molecular Mechanisms of Electron-Induced Cross-Linking in Aromatic SAMs," *Langmuir*, vol. 25, no. 13, pp. 7342–7352, Jul. 2009.
- [55] S. D. Evans and A. Ulman, "Surface potential studies of alkyl-thiol monolayers adsorbed on gold," *Chemical Physics Letters*, vol. 170, no. 5, pp. 462–466, Jul. 1990.
- [56] A. Ulman, "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers," *Chem. Rev.*, vol. 96, no. 4, pp. 1533–1554, Jan. 1996.
- [57] L. H. Dubois and R. G. Nuzzo, "Synthesis, Structure, and Properties of Model Organic Surfaces," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 43, no. 1, pp. 437–463, 1992.
- [58] P. C. Rusu and G. Brocks, "Surface Dipoles and Work Functions of Alkylthiolates and Fluorinated Alkylthiolates on Au(111)," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 45, pp. 22628–22634, Nov. 2006.
- [59] L. Wang *et al.*, "Is there a Au–S bond dipole in self-assembled monolayers on gold?," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 17, pp. 4287–4290, Apr. 2010.
- [60] J.-G. Lee, J. Lee, and J. T. Yates, "Nondissociative Chemisorption of Methanethiol on Ag(110): A Critical Result for Self-Assembled Monolayers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 2, pp. 440–441, Jan. 2004.
- [61] I. I. Rzeźnicka, J. Lee, P. Maksymovych, and J. T. Yates, "Nondissociative Chemisorption of Short Chain Alkanethiols on Au(111)," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 33, pp. 15992–15996, Aug. 2005.
- [62] J.-G. Zhou and F. Hagelberg, "Do Methanethiol Adsorbates on the Au(111) Surface Dissociate?," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 4, p. 045505, Jul. 2006.

- [63] A. de Melo Souza *et al.*, "Stretching of BDT-gold molecular junctions: thiol or thiolate termination?," *Nanoscale*, vol. 6, no. 23, pp. 14495–14507, 2014.
- [64] H. Guesmi, N. B. Luque, E. Santos, and F. Tielens, "Does the S–H Bond Always Break after Adsorption of an Alkylthiol on Au(111)?," *Chemistry – A European Journal*, vol. 23, no. 6, pp. 1402–1408, Jan. 2017.
- [65] "Modern Techniques of Surface Science by D. Phil Woodruff." [Online]. Available: <https://www.cambridge.org/core/books/modern-techniques-of-surface-science/46441C87E3A42E5E03C42BCDDFD760AF>. [Accessed: 20-Jul-2018].
- [66] O. W. (Owen W. Richardson, *On the negative radiation from hot platinum* [Cambridge: Univ. Press, 1901.
- [67] J. C. Riviere, "Work function: Measurements and results," in *Solid State Surface Science*, Dekker., vol. 1, New York: M. Green, 1969, pp. 179–289.
- [68] V. S. Fomenko, *Emissive Properties of Materials*. Kiev, 1970.
- [69] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*. CRC Press, 2014.
- [70] R. Koole, E. Groeneveld, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, and C. de Mello Donegá, "Size Effects on Semiconductor Nanoparticles," *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience*, pp. 13–51, Sep. 2014.
- [71] O. Varnavski, G. Ramakrishna, J. Kim, D. Lee, and T. Goodson, "Critical Size for the Observation of Quantum Confinement in Optically Excited Gold Clusters," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 1, pp. 16–17, Jan. 2010.
- [72] M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman, "Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties," *Science*, vol. 281, no. 5383, pp. 1647–1650, Sep. 1998.
- [73] H. Häkkinen, "Theoretical Studies of Gold Nanoclusters in Various Chemical Environments: When the Size Matters," in *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*, 0 vols., WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), 2016, pp. 437–481.
- [74] D. M. Wood, "Classical Size Dependence of the Work Function of Small Metallic Spheres," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 46, no. 11, pp. 749–749, Mar. 1981.
- [75] A. Schmidt-Ott, P. Schurtenberger, and H. C. Siegmann, "Enormous Yield of Photoelectrons from Small Particles," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 15, pp. 1284–1287, Oct. 1980.
- [76] U. Müller, A. Schmidt-Ott, and H. Burtscher, "Photoelectric quantum yield of free silver particles near threshold," *Z. Physik B - Condensed Matter*, vol. 73, no. 1, pp. 103–106, Mar. 1988.
- [77] L. Zhou and M. R. Zachariah, "Size resolved particle work function measurement of free nanoparticles: Aggregates vs. spheres," *Chemical Physics Letters*, vol. 525–526, pp. 77–81, Feb. 2012.
- [78] Y. Zhang *et al.*, "Sensing the Charge State of Single Gold Nanoparticles via Work Function Measurements," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 1, pp. 51–55, Jan. 2015.
- [79] M. Schnippering, M. Carrara, A. Foelske, R. Kötz, and D. J. Fermín, "Electronic properties of Ag nanoparticle arrays. A Kelvin probe and high resolution XPS study," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 9, no. 6, pp. 725–730, Feb. 2007.
- [80] R. Nadler, R. Sánchez-de-Armas, and J. F. Sanz, "Coverage and charge dependent adsorption of butanethiol on the Au(111) surface: A density functional theory study," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 975, no. 1, pp. 116–121, Nov. 2011.
- [81] X. Fan, X. Fang, R. Ran, and W. Ming Lau, "Density functional theory study of the adsorption of methanethiol on Au(111): Role of gold adatoms," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 59, pp. 248–253, May 2014.
- [82] P. Carro, X. Torrelles, and R. C. Salvarezza, "A novel model for the ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° alkanethiolate–Au(111) phase based on alkanethiolate–Au adatom complexes," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 35, pp. 19017–19023, Aug. 2014.

-
- [83] N. B. Luque, E. Santos, J. Andres, and F. Tielens, "Effect of Coverage and Defects on the Adsorption of Propanethiol on Au(111) Surface: A Theoretical Study," *Langmuir*, vol. 27, no. 23, pp. 14514–14521, Dec. 2011.
- [84] J. Jia, A. Kara, L. Pasquali, A. Bendounan, F. Sirotti, and V. A. Esaulov, "On sulfur core level binding energies in thiol self-assembly and alternative adsorption sites: An experimental and theoretical study," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 143, no. 10, p. 104702, Sep. 2015.
- [85] E. Bedford *et al.*, "An Experimental and Theoretical Approach to Investigate the Effect of Chain Length on Aminothiols Adsorption and Assembly on Gold," *Chemistry – A European Journal*, vol. 21, no. 41, pp. 14555–14561, Oct. 2015.
- [86] J. L. C. Fajín, F. Teixeira, J. R. B. Gomes, and M. N. D. S. Cordeiro, "Effect of van der Waals interactions in the DFT description of self-assembled monolayers of thiols on gold," *Theor Chem Acc*, vol. 134, no. 5, p. 67, May 2015.
- [87] D. Cornil and J. Cornil, "Work-function modification of the (111) gold surface upon deposition of self-assembled monolayers based on alkanethiol derivatives," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 189, pp. 32–38, Aug. 2013.
- [88] H. Häkkinen, "The gold–sulfur interface at the nanoscale," *Nature Chemistry*, vol. 4, no. 6, pp. 443–455, Jun. 2012.
- [89] R. Cuadrado, J. M. Puerta, F. Soria, and J. I. Cerdá, "A first principles study of thiol-capped Au nanoparticles: Structural, electronic, and magnetic properties as a function of thiol coverage," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, no. 3, p. 034319, Jul. 2013.
- [90] E. C. M. Ting, T. Popa, and I. Paci, "Surface-site reactivity in small-molecule adsorption: A theoretical study of thiol binding on multi-coordinated gold clusters," *Beilstein J Nanotechnol*, vol. 7, pp. 53–61, Jan. 2016.
- [91] S. T. Chill, R. M. Anderson, D. F. Yancey, A. I. Frenkel, R. M. Crooks, and G. Henkelman, "Probing the Limits of Conventional Extended X-ray Absorption Fine Structure Analysis Using Thiolated Gold Nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 9, no. 4, pp. 4036–4042, Apr. 2015.
- [92] S. K. Meena *et al.*, "Nanophase Segregation of Self-Assembled Monolayers on Gold Nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 11, no. 7, pp. 7371–7381, Jul. 2017.
- [93] H. Barron, L. Fernández-Seivane, and X. López-Lozano, "Systematic study of the adsorption of thiol molecules on a Au₅₅ nanoparticle," *physica status solidi (b)*, vol. 251, no. 6, pp. 1239–1247, Jun. 2014.
- [94] H. Wen *et al.*, "Probing the 2D-to-3D structural transition in gold clusters with a single sulfur atom: AuS_{0,±1} (x = 1–10)," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 29, pp. 15066–15076, Mar. 2014.
- [95] N. Maiti, R. Chadha, A. Das, and S. Kapoor, "Surface selective binding of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole (DMTD) on silver and gold nanoparticles: a Raman and DFT study," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 67, pp. 62529–62539, Jun. 2016.
- [96] D. Crasto, S. Malola, G. Brosofsky, A. Dass, and H. Häkkinen, "Single Crystal XRD Structure and Theoretical Analysis of the Chiral Au₃₀(S-t-Bu)₁₈ Cluster," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 13, pp. 5000–5005, Apr. 2014.
- [97] M. Askerka, D. Pichugina, N. Kuz'menko, and A. Shestakov, "Theoretical Prediction of S–H Bond Rupture in Methanethiol upon Interaction with Gold," *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, no. 29, pp. 7686–7693, Jul. 2012.
- [98] F. Dufour, B. Fresch, O. Durupthy, C. Chaneac, and F. Remacle, "Ligand and Solvation Effects on the Structural and Electronic Properties of Small Gold Clusters," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 8, pp. 4362–4376, Feb. 2014.
- [99] C. C. Fernández, E. Pensa, P. Carro, R. Salvarezza, and F. J. Williams, "Electronic Structure of a Self-Assembled Monolayer with Two Surface Anchors: 6-Mercaptopurine on Au(111)," *Langmuir*, vol. 34, no. 20, pp. 5696–5702, May 2018.
- [100] F. Ciriaco, F. Mavelli, and L. Cassidei, "Benchmark calculations of density functionals for organothiol adsorption on gold surfaces," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1009, pp. 60–69, Apr. 2013.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales et méthodes de calculs

Ce chapitre a pour but de présenter l'ensemble des techniques expérimentales employées dans notre étude des propriétés électroniques des nanoparticules d'or (AuNPs) fonctionnalisées chimiquement. Ces méthodes comportent tout d'abord la synthèse des AuNPs sphériques ayant des diamètres allant de 15 à 80 nm, puis la préparation des surfaces de dépôt des AuNPs pour l'étude de leurs propriétés optiques.

La méthode de mesure des propriétés plasmoniques des AuNPs par spectroscopie UV-visible, en transmission et en réflexion est ensuite explicitée. Puis les techniques de mesure de morphologie de surface par microscopie de champ proche (*Atomic Force Microscope* et *Scanning Electron Microscope*) sont présentées en détail.

Nous allons ensuite exposer en détail la technique de mesure de microscopie à sonde locale, *Kelvin Probe Force Microscope*, utilisée pour mesurer les propriétés électriques. Et enfin l'approche de modélisation théorique employée pour décrire les propriétés électroniques et géométriques de nos systèmes est également détaillée.

I. Synthèse de nanoparticules d'or et dépôt sur des surfaces

Dans notre étude nous avons choisi de synthétiser nous même les AuNPs en chimie douce par une méthode de synthèse connue dans la littérature. Cette technique nous permet de synthétiser simplement et de façon reproductible des sphères nanométriques avec un surfactant labile. Les AuNPs obtenues peuvent être ensuite greffées sur différents types de surface (SiO₂, Au, ITO, etc.) et également être fonctionnalisées par échange de ligand. Nous allons nous intéresser d'abord à la synthèse de particules de diamètres identiques pour les études des propriétés optiques et la modélisation. Puis nous allons modifier le protocole de base pour obtenir des particules plus grosses qui serviront à l'étude des propriétés électroniques en fonction du diamètre.

I.1. Particules de 15 nm de diamètre : la méthode de Turkevich-Frens

La méthode de synthèse des AuNPs vient de celle proposée par John Turkevich en 1951 [1], puis reprise par Frens en 1973 [2]. C'est une synthèse en solution aqueuse, communément utilisée et simplement réalisable. Elle repose sur la réduction d'un sel d'or, ici l'acide chloraurique, HAuCl_4 . L'agent réducteur utilisé ici est le tricitrate de sodium, ou citrate, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$. Il joue également le rôle de surfactant pour les AuNPs en recouvrant leur surface, limitant ainsi leur croissance et empêchant l'agrégation. Le rôle exact du citrate dans la synthèse Turkevich-Frens et dans sa reproductibilité reste encore actuellement un sujet de publications [3]–[5].

Avant de débiter la synthèse toute la verrerie est nettoyée à l'eau régale (*Aqua Regia*). C'est un mélange 3:1 (en volume) d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique. Ce mélange d'acide permet d'éliminer les traces de germes d'or (et autres métaux nobles) sur les parois. La verrerie est ensuite rincée à l'eau ultrapure (Millipore®, 18.2 MΩ). La méthode de synthèse des AuNPs, résumée schématiquement en Figure 9, est la suivante :

40 mL d' HAuCl_4 à 0.25 mM dans de l'eau ultrapure sont portées à ébullition dans un chauffage à reflux. Puis 1 mL de citrate est ajouté rapidement. La réaction de réduction se produit et la solution passe du jaune au gris puis au rouge-rubis attendu pour cette synthèse en ~3 min. Des explications supplémentaires concernant la couleur sont données dans la partie II.1. Le chauffage est ensuite maintenu 5 min après le changement de couleur. La concentration en citrate est telle que dans la solution, le rapport $[\text{citrate}]/[\text{Au}^{III}] = 3.5$. Ainsi avec cette synthèse, le diamètre obtenu est d'une quinzaine de nanomètres [1], [2] (des mesures supplémentaires seront montrées dans le chapitre 4).

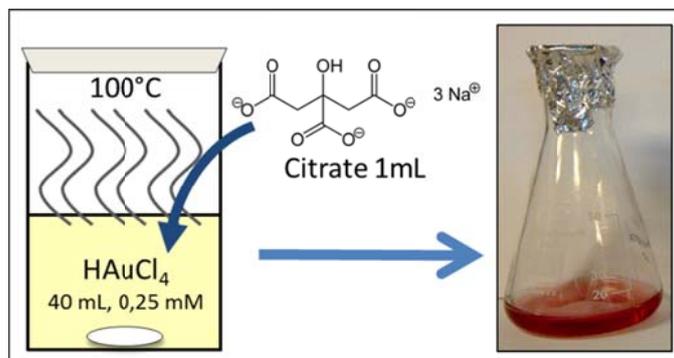


Figure 9 : schéma de la synthèse des AuNPs selon la méthode de Turkevich-Frens et photo de la suspension colloïdale de couleur rouge obtenue.

I.2. Méthodes de synthèse pour un diamètre compris entre 15 et 80 nm

À partir de la synthèse Turkevich-Frens il est possible d'obtenir des nanoparticules sphériques avec un diamètre supérieur à 15 nm. La première façon est de modifier le rapport $[\text{Citrate}]/[\text{Au}^{III}]$ (voir Figure 10). Pour synthétiser des nanoparticules avec un diamètre compris entre 20 et 30 nm, nous

avons réalisé le même protocole que décrit précédemment, mais en prenant $[Citrate]/[Au^{III}] = 1$. La suspension colloïdale obtenue à la fin est également rouge-rubis.

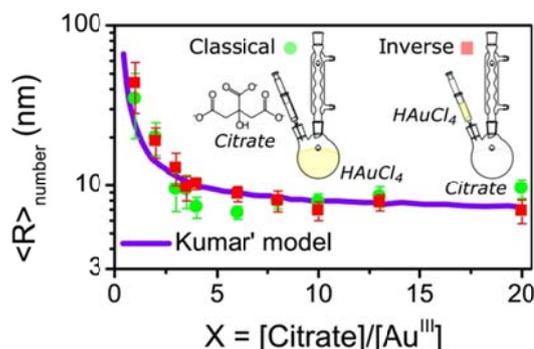


Figure 10 : rayon de la particule d'or en fonction du ratio Citrate/Au^{III}, reproduit d'après [5].

Pour synthétiser des nanoparticules avec un diamètre supérieur à 30 nm nous avons réalisé une synthèse en deux étapes en utilisant des germes d'or (voir Figure 11). Les germes sont les nanoparticules de 15 nm de diamètre. 1 mL de ces germes est ajouté à 10 mL d'HAuCl₄ à 1 mM. Le tout est porté à ébullition avec agitation puis 150 µL d'une solution aqueuse de citrate à 18 mM sont ajoutés. Après quelques minutes la solution prend sa couleur caractéristique violette en transmission et orangée en réflexion diffuse. Ce phénomène où la couleur observée dépend de l'éclairage se retrouve dans la célèbre coupe de Lycurgus (British Museum, IV^e s. av. JC), où des nanoparticules de métaux nobles (or, argent et cuivre) dispersées dans le verre donnent la couleur verte-jade de la coupe en réflexion lorsque la lumière provient de l'extérieur de la coupe, et rouge en transmission lorsque la lumière provient de l'intérieur de la coupe. Plus récemment une invention a été déposée pour la préparation d'un matériau bichromatique comprenant des nanoparticules d'or monodisperses [6].

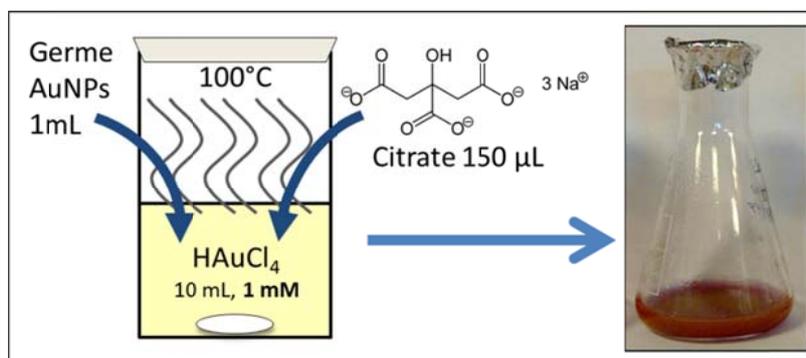


Figure 11 : schéma de la synthèse des nanoparticules avec un diamètre > 40 nm et photo de la suspension colloïdale obtenue. La couleur est un mélange de violet par absorption et d'orange en diffusion.

I.3. Greffage de nanoparticules d'or sur substrats d'oxyde de silicium

Afin d'étudier les propriétés morphologiques et optiques des AuNPs synthétisées chimiquement, nous avons choisi de les greffer sur des surfaces de silicium et de verre. La chimie de surface utilisée pour le verre est identique à celle du silicium à l'air. En effet le silicium est instable à l'air, et s'il n'est

pas protégé par une couche moléculaire ou conservé sous ultra-vide, une fine couche d'oxyde natif d'environ 2 nm se forme spontanément.

Le verre et le silicium oxydé sont deux matériaux de choix car ils sont peu chers et intéressants pour leurs propriétés optiques ou diélectriques. Ils sont déjà largement utilisés pour des applications plasmoniques comme les bio-capteurs [7], [8] et notamment grâce à fonctionnalisation des surfaces [9]. La technique que nous avons utilisée pour fonctionnaliser les surfaces d'oxyde de silicium est la silanisation par la molécule 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) [9], [10].

L'adsorption covalente des molécules d'APTES se fait par la formation de liaisons Si-O-Si (voir Figure 12) : le groupe alkoxy de l'APTES est hydrolysé et forme une liaison covalente avec la surface [11]. La reproductibilité et la qualité de la couche moléculaire résident dans le nombre de terminaison -OH et la quantité d'eau à la surface.

La préparation de la surface se fait en l'immergeant pendant 20 minutes dans une solution constituée d'un volume de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) versé dans trois volumes d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), le tout porté à ébullition. La surface est ensuite séchée à l'azote avant d'être immédiatement immergée pendant 2h dans une solution d'APTES diluée en volume à 1:5 avec de l'éthanol ultrapur. La surface est ensuite rincée par immersion dans un bain d'éthanol ultrapur avec application d'ultrasons pendant 5 min. Cette opération de rinçage est répétée à deux reprises afin d'éliminer les molécules d'APTES libres pouvant causer de l'agrégation une fois en contact avec la suspension colloïdale d'AuNPs.

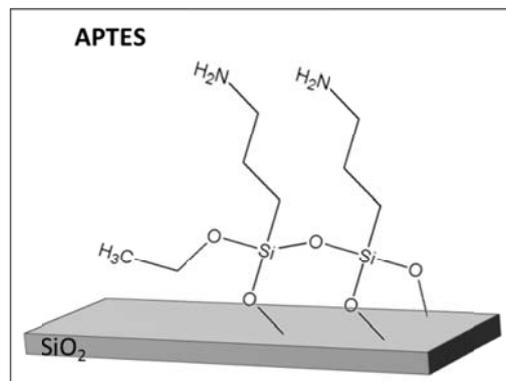


Figure 12 : schéma de la configuration de la molécule d'APTES à la surface de l'oxyde de silicium.

Le greffage des nanoparticules se fait ensuite par immersion du substrat dans la suspension colloïdale. En effet lorsque la suspension colloïdale de pH=5 interagit avec le groupe -NH₂ de l'APTES, il est alors protoné et devient -NH₃⁺. L'adsorption est possible grâce à l'interaction électrostatique entre le groupe -NH₃⁺ et la couche de citrate chargée négativement. La densité d'AuNPs greffées à la surface dépend du temps d'immersion dans la suspension colloïdale [12], [13] (voir Figure 13). Lorsque la surface est immergée durant 20 min, la densité mesurée par AFM est supérieure à 300 AuNPs.μm⁻²[12]. À partir d'une heure d'immersion il y a une saturation de la densité autour de 800 AuNPs.μm⁻².

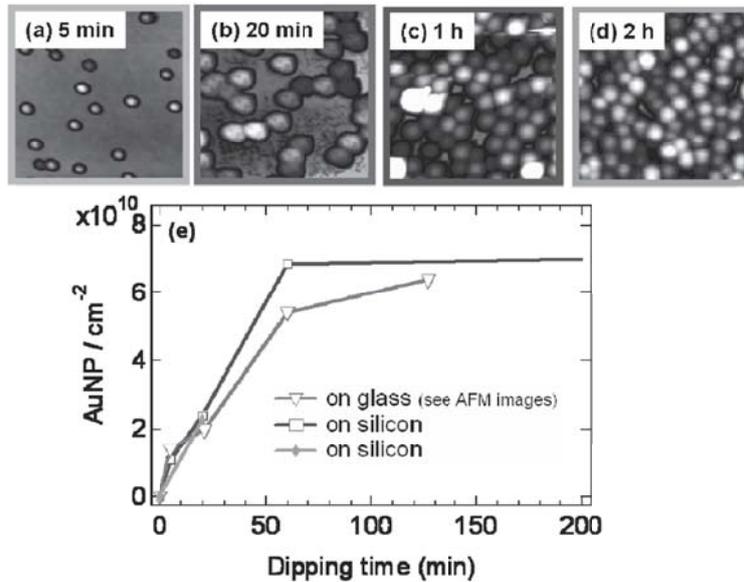


Figure 13 : taux de couverture mesuré en fonction du temps d'immersion du substrat dans la suspension colloïdale (e) et images AFM correspondantes d'AuNPs greffées sur verre (a) à (d). Reproduit d'après [12].

II. Mesures des propriétés plasmoniques par spectroscopie UV-vis

II.1. Propriétés plasmoniques des AuNPs et modèle théorique

Comme nous l'avons vu précédemment, les AuNPs ayant un diamètre de 15-30 nm en suspension colloïdale ont une couleur rouge-rubis. Cette couleur rouge-rubis émane des propriétés plasmoniques des AuNPs : la résonance de plasmon de surface localisé (LSPR pour « Localized Surface Plasmon Resonance »). La LSPR se produit lorsqu'une onde électromagnétique interagit avec une nanoparticule métallique dont la taille est très inférieure à la longueur d'onde (voir Figure 14). Pour les AuNPs, la LSPR produit une bande d'absorption dans le vert, ce qui implique que l'œil percevra toutes les couleurs qui ne sont pas absorbées. Dans ce cas il s'agit de la couleur complémentaire du vert, c'est-à-dire le rouge, donnant ainsi cette couleur caractéristique aux suspensions colloïdales. De manière générale, la position spectrale de ce pic plasmon est très sensible à la forme des particules [14]–[16], les molécules environnantes [17] et dans une certaine mesure à leur taille [18], [19].

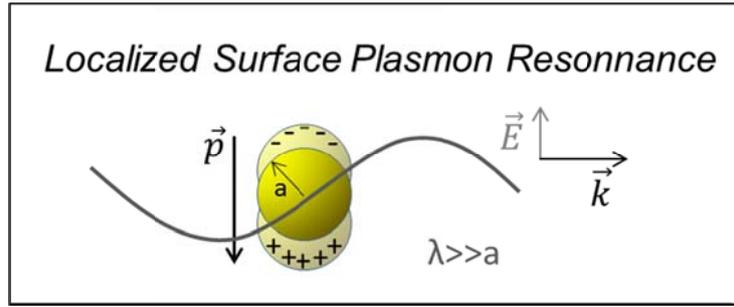


Figure 14 : schéma de principe de la LSPR des AuNPS. \vec{p} est la polarisation induite par la longueur d'onde incidente : sous l'excitation de l'onde lumineuse les électrons se meuvent de manière collective et le système peut être vu comme un dipôle oscillant.

Une description théorique standard de la réponse plasmonique des AuNPs sphériques est donnée par la théorie de Mie [20]–[22]. Cette théorie donne la solution exacte avec des termes multipolaires de l'interaction entre une onde plane et une sphère métallique. Pour des particules dont le diamètre est inférieur à ~ 50 nm, il est suffisant de restreindre le développement multipolaire au terme dipolaire. Dans ces conditions la distribution de charges peut être considérée comme statique et la réponse électromagnétique de la particule à l'excitation est contenue dans la polarisabilité α [22], [23] :

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_{diel}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{diel}} \quad (9)$$

où a est le rayon de la particule, ε_{diel} est la permittivité diélectrique du milieu environnant la particule et ε est la fonction diélectrique complexe de la particule métallique. Pour la suite les valeurs de ε seront prises d'un modèle semi-analytique de Etchegoin [24], qui sont des valeurs interpolées à partir des valeurs de Johnson et Christy [25]. Lorsque l'onde électromagnétique interagit avec la particule, la lumière peut être absorbée ou diffusée, ce qui s'exprime avec la section efficace d'extinction σ_{ext} par la relation :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{scat} \quad (10)$$

où σ_{abs} et σ_{scat} sont respectivement les sections efficaces d'absorption et de diffusion. Dans le cas de l'approximation dipolaire développée ici, σ_{ext} est lié à la polarisabilité α par la relation :

$$\sigma_{ext} = \frac{18\pi}{\lambda} \varepsilon_{diel}^{3/2} V \frac{Im(\varepsilon)}{|\varepsilon + 2\varepsilon_{diel}|^2} \quad (11)$$

où V est le volume de la nanoparticule et λ est la longueur d'onde incidente. Cette relation est valable pour les nanoparticules sphériques et homogènes dont le diamètre est compris entre 5 et ~ 50 nm, car σ_{ext} est dominée par l'absorption. Cependant à mesure que le diamètre des AuNPs croît, la lumière diffusée par les AuNPs devient de plus en plus importante par rapport à celle absorbée [26].

Expérimentalement, σ_{ext} est reliée à l'absorbance d'une assemblée d'AuNPs indépendante n'interagissant pas entre elles par la relation suivante [22], [23] :

$$A = \frac{nb}{\ln(10)} \times \sigma_{ext} \quad (12)$$

où b est l'épaisseur de l'assemblée de nanoparticules traversée par le faisceau optique et n est le nombre de particules par unité de volume. Ce modèle basé sur les hypothèses de l'électrostatique

constitue une base pratique pour évaluer la position théorique du pic LSPR sur un spectre expérimental. Un premier exemple de ce modèle électrostatique est donné dans la partie suivante.

II.2. Mesure de la LSPR en spectroscopie UV-vis

La spectroscopie UV-vis différentielle permet de mesurer la réponse optique des AuNPs, dispersées en suspension colloïdale ou greffées en monocouche sur une surface. Le spectromètre utilisé est spectromètre commercial CARY 5000 de chez Agilent Technologies. Lors de l'acquisition d'un spectre, la source lumineuse produit une onde électromagnétique dans la gamme UV-vis-NIR qui passe au travers d'un filtre et d'un monochromateur afin de sélectionner une seule longueur d'onde. Ce faisceau lumineux monochromatique est ensuite soit transmis, soit réfléchi par l'échantillon vers le détecteur. Le spectromètre utilisé possède une gamme de travail entre 175 et 3300 nm, avec une résolution inférieure à 1 nm, et le faisceau utilisé n'est pas polarisé.

Les mesures peuvent être réalisées en transmission ou en réflexion. Les mesures en transmission ont été faites en incidence normale et les mesures en réflexion ont été faites avec un angle d'incidence de 7° (voir Figure 15). En pratique nous mesurons l'absorbance A des AuNPs (noté aussi O.D. pour « Optical Density ») en enregistrant d'abord une référence en l'absence de AuNPs, d'intensité I_0 , puis l'intensité I de l'échantillon tel que :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (13)$$

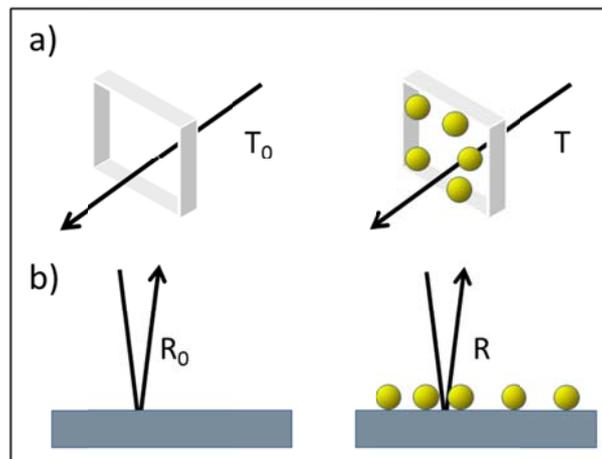


Figure 15 : configuration de mesure différentielle sur des surfaces a) en transmission et b) en réflexion. T_0 et R_0 sont respectivement les intensités transmises et réfléchies, sans AuNPs ; T et R les intensités transmises et réfléchies avec AuNPs.

Un exemple de spectre réalisé en transmission sur une suspension colloïdale d'AuNPs de 16 nm de diamètre dispersées dans de l'eau est montré en Figure 16. Le pic d'absorption plasmon se situe à 518 nm et a une intensité de 0.08 O.D. (avec une cuvette de 1 mm). Cette mesure est comparée à un spectre calculé avec le modèle électrostatique et la fonction diélectrique complexe de l'or de Etchegoin (pointillés noirs). Le pic calculé se situe à 526 nm et a une intensité 0.12 O.D. ce qui constitue une bonne reproduction du spectre expérimental dans un modèle électrostatique. Le

second spectre théorique a été calculé avec une autre fonction diélectrique^a. Ce calcul montre l'influence critique de la fonction diélectrique complexe de l'or dans la modélisation du plasmon.

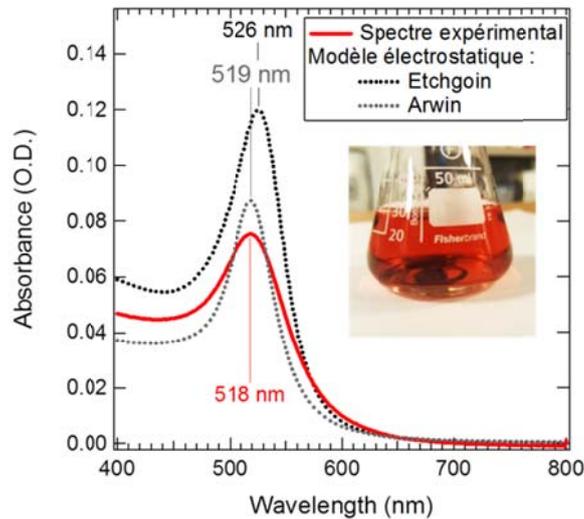


Figure 16 : comparaison entre un spectre UV-vis (trait plein rouge) mesuré sur une suspension colloïdale d'AuNPs de 16 nm de diamètre dispersées dans l'eau et deux spectres calculés avec le modèle électrostatique avec deux fonctions diélectriques : celle de Etchegoin [24] et celle de Arwin (communication privée). Le spectre UV-vis est réalisé en transmission au travers d'une épaisseur de 1 mm. La LSPR se situe à 518 nm. Photo de la suspension colloïdale en insert.

Dans le cadre de notre étude nous avons réalisé des spectres UV-vis de la signature optique d'AuNPs déposées sur des surfaces. À la différence d'une mesure sur une suspension colloïdale, comme il y a moins de nanoparticules sondées, l'absorption que subie le faisceau lumineux est moins importante. Sur une mesure en transmission de la LSPR d'AuNPs greffées sur du verre, il faut s'attendre à une intensité totale du spectre environ deux fois plus faible que pour une suspension colloïdale.

III. Caractérisations morphologiques des surfaces

III.1. Atomic Force Microscope (AFM)

L'AFM est une technique de microscopie à sonde locale qui permet d'étudier la surface d'un matériau à l'échelle micrométrique, nanométrique voir sub-nanométrique. Cette technique a été inventé en 1985 par un chercheur d'IBM à Zurich, G. Binnig [27]. Puis, avec C. Quate et Ch. Gerber il a publié les premières mesures de force entre la surface d'un échantillon et une pointe [28]. L'AFM se situe dans la lignée directe du microscope à effet tunnel (STM) inventé en 1982 également par G. Binnig et H. Rohrer [29] pour lequel ils obtiendront le prix nobel en 1986. Un des avantages de l'AFM, à l'origine de son développement, est de pouvoir imager des échantillons non conducteurs (contrairement au STM). Il permet également de travailler en atmosphère ambiante voir en milieu liquide.

^a Communication privée, Hans Arwin, Université Linköping, Suède.

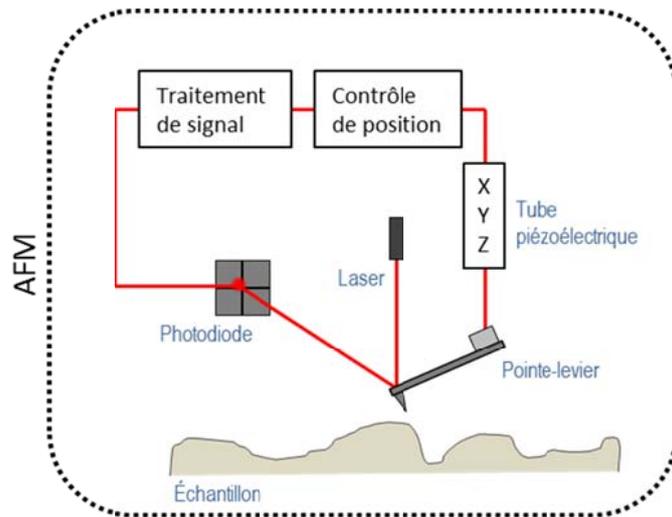


Figure 17 : schéma des éléments constituant l'AFM et processus de mesure.

L'AFM est constitué de quatre éléments essentiels schématisés en Figure 17 : la pointe (et son levier), la céramique piézoélectrique, le laser et la photodiode. La pointe ainsi que le levier (voir un exemple en Figure 18) sont généralement en nitrure de silicium et le levier possède un revêtement en aluminium pour réfléchir le faisceau laser. Chaque mode d'utilisation de l'AFM nécessite une pointe dont les caractéristiques suivantes peuvent être différentes : la forme, la taille, le rayon, les propriétés conductrices et les propriétés mécaniques du levier (comme sa fréquence de résonance). La déflexion du levier engendrée par les forces interagissant entre la pointe et la surface produit une déflexion du faisceau laser sur la photodiode. Cette déflexion du laser est ensuite détectée par la photodiode et traitée afin d'ajuster la position de la pointe sur l'échantillon. Cette position de la pointe par rapport à l'échantillon est contrôlée dans les trois directions avec le tube piézoélectrique.

Lors d'une mesure la pointe scanne la surface de l'échantillon ligne par ligne à l'aide de la céramique piézoélectrique et chaque ligne est constituée d'un nombre de points défini par l'utilisateur (ce qui intervient sur la résolution). À chaque point une grandeur (force électrostatique, mécanique, etc. ; cela dépend du mode de mesure) dépendante de l'interaction pointe-surface est mesurée puis ajustée par rapport à une valeur consigne grâce à une boucle d'asservissement.

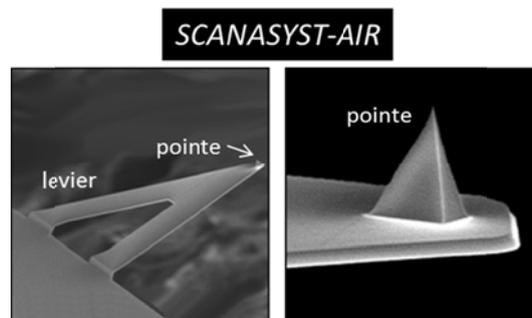


Figure 18 : image MEB (provenant du site commercial de BRUKER^b) d'un levier et de la pointe de type scanasyst-air utilisée en mode *PeakForce*[®]. Le rayon nominal de la pointe est de 2 nm.

^b www.brukerafmprobes.com/p-3726-scanasyst-air.aspx

Trois modes de fonctionnement de l'AFM sont possibles : le mode contact, le mode non-contact et le mode contact intermittent. Le mode contact est le premier mode développé de l'AFM [28]. Les modes contact et non contact ne seront pas détaillés. Le mode contact intermittent est le plus utilisé en AFM et a été développé pour imager les échantillons mous. Dans ce mode aussi appelé « tapping » le système pointe-levier est soumis à une oscillation proche de la fréquence de résonance dont l'amplitude est maintenue constante avec une valeur de consigne. La valeur mesurée de l'amplitude d'oscillation définit les variations de distance pointe-surface à imposer pour maintenir l'amplitude à la valeur consigne. Dans ce mode la pointe est en contact avec la surface pendant un temps très court à la fin d'une période.

L'AFM que nous utilisons est un AFM Multimode BRUKER® (voir Figure 19). Pour caractériser la morphologie de nos échantillons nous avons utilisé un mode de contact intermittent où la grandeur mesurée est la force d'interaction entre la pointe et la surface. Dans ce mode, la consigne est la force maximale imposée à la pointe en contact avec l'échantillon. Ce mode est appelé *PeakForce*®.



Figure 19 : photographie de l'AFM multimode BRUKER®.

Dans le mode *PeakForce*® la pointe oscille à une fréquence (2kHz) très inférieure à la fréquence de résonance (75 kHz). Cette oscillation permet de réaliser à chaque pixel deux courbes de force, approche puis retrait, comme montré en Figure 20. Chaque courbe de force décrit l'interaction entre la pointe et la surface, en fonction de la distance les séparant. La distance où apparaît l'interaction pointe surface dépend de la nature des matériaux ainsi que de la géométrie de la pointe mais peut être estimée à une dizaine de nanomètres. Une partie des interactions est attractive, ce sont les forces de Van der Waals. Ces forces peuvent se diviser en trois composantes : la force de Keesom entre les dipôles permanents, la force de Debye entre dipôles permanents et induits, et la force de dispersion de London entre les dipôles induits. Les minimums des courbes bleus et rouges décrivent respectivement les points de contact et de décollement de la pointe avec la surface. Les forces répulsives apparaissent quant à elles lorsque les nuages électroniques s'interpénètrent : à cause du principe de Pauli les orbitales ne peuvent pas être occupées par plus de deux électrons.

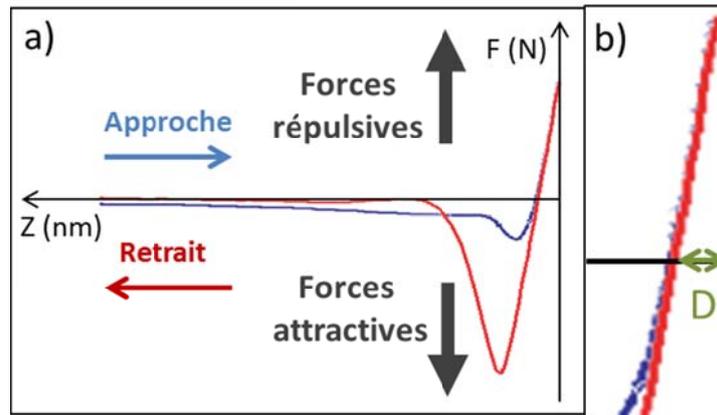


Figure 20 : a) exemple de courbe de force en mode *PeakForce*[®]. b) agrandissement de la partie de droite de la courbe : la zone de contact pointe surface. La double flèche verte indique la déformation.

Les courbes de force, donnent accès aux propriétés mécaniques de la surface. L'adhésion est par exemple définie comme le minimum local atteint après le contact pointe-surface, lors du retrait de la pointe (le minimum de la courbe rouge sur la Figure 20). En calibrant le levier il est possible de faire une mesure quantitative de ces propriétés. La calibration consiste en trois étapes : mesurer la sensibilité de déflexion du levier (mesurée sur une surface dure), mesurer sa constante de raideur et enfin mesurer le rayon de la pointe. La constante de raideur du levier est déterminée en mesurant l'oscillation du levier due au bruit thermique. La Figure 21 montre des images AFM *PeakForce*[®] que nous avons réalisées à l'air et à température ambiante, sur une surface de titane. Les marches abruptes observées sur la surface permettent d'évaluer la taille du rayon de la pointe, ici 2.52 nm à l'extrémité. Sur l'image b) de l'adhésion l'interaction entre la pointe et la surface de titane n'est pas identique pour toutes les facettes. L'image c) montre la déformation que subit l'échantillon lors de l'interaction avec la pointe. La déformation est définie comme la distance en Z parcourue par la pointe entre le point de contact et le moment où la valeur de consigne de force est atteinte (voir la flèche verte de la Figure 20 b)). Cette image nous montre que l'échantillon se déforme très peu et de manière très homogène sur tout l'échantillon. Les contours blancs sur les bords des facettes ne sont pas dus à une déformation réelle de l'échantillon mais aux sursauts de hauteur que subie la pointe.

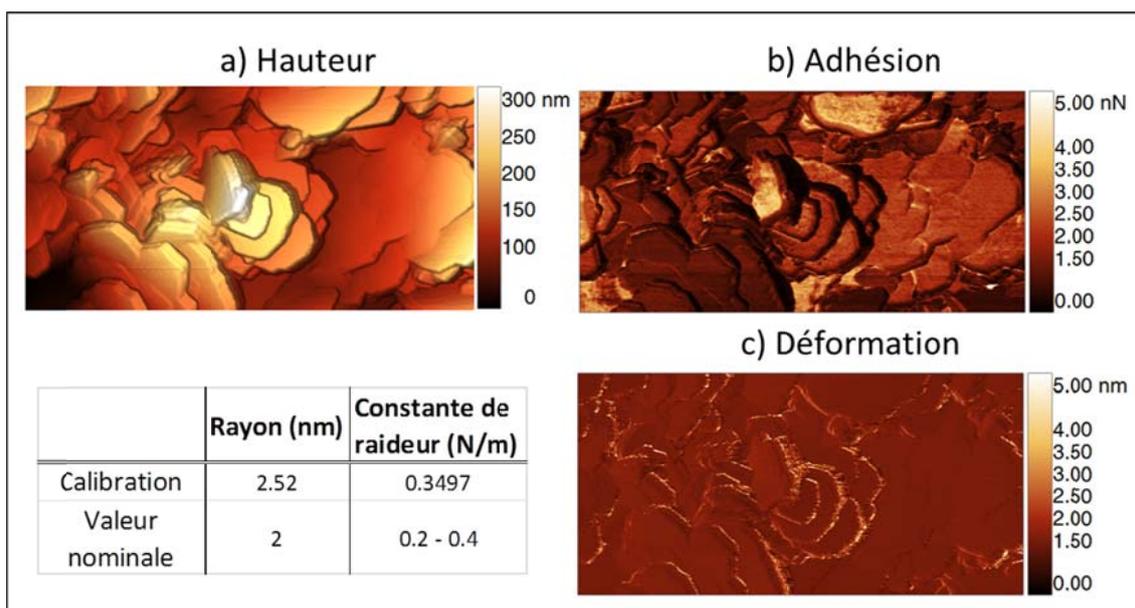


Figure 21 : images AFM *PeakForce*[®] de surfaces de Ti avec une pointe commerciale scanasyst-air après calibration, mesure à l'air ambiant.

III.2. Microscopie électronique à balayage

Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB) en complément de l'AFM. Le MEB utilisé est un Zeiss Supra 40 et la tension appliquée était de 10 kV. Le MEB nous permet une caractérisation relativement rapide et représentative de toute la surface de plusieurs échantillons comparé à l'AFM, mais il reste limité en résolution pour mesurer des nanoparticules plus petites que 20 nm de diamètre.

Lorsque le faisceau incident du canon à électron interagit avec la surface, plusieurs « types » d'électrons sont produits. Les images présentées dans nos travaux sont toutes des images des électrons secondaires. Ce sont les électrons éjectés des atomes de surface (provenant de la bande de conduction pour la plupart), ils sont faiblement énergétiques (environ 50 eV). Ils donnent une image de la topographie de l'échantillon avec une résolution latérale de quelques nanomètres.

IV. Mesure de travaux de sortie par Kelvin Probe Force Microscopy

Le microscope à sonde de Kelvin, KPFM (pour « Kelvin Probe Force Microscope »), est un outil de caractérisation des propriétés électroniques de matériaux métalliques et semi-conducteurs. Il permet à la fois de mesurer la topographie de la surface, comme avec un microscope à force atomique (AFM), et à la fois de mesurer le travail de sortie local. C'est avec cette technique nous allons mesurer la modification de travail de sortie des nanoparticules d'or par leur fonctionnalisation chimique.

Dans cette partie, nous allons décrire le principe de fonctionnement du KPFM, la méthode de mesure du travail de sortie et l'illustrer avec une mesure sur un échantillon de référence.

IV.1. De la méthode de Kelvin au KPFM

La méthode historique pour mesurer simplement le travail de sortie est la méthode de Kelvin (1898), du nom du physicien écossais Sir William Thomson, devenu en 1892 Lord Kelvin [30] (voir portrait en Figure 22 a)). Cette méthode consiste à former un condensateur plan avec deux conducteurs de nature différente, et à mesurer le potentiel de contact, V_{CPD} , ainsi créé. V_{CPD} s'écrit de la façon suivante :

$$V_{CPD} = \frac{(\Phi_1 - \Phi_2)}{|e|} \quad (14)$$

où $e = -1.602 \times 10^{-19}$ C, et Φ_1 et Φ_2 les travaux de sortie des deux conducteurs. En faisant varier la distance entre les plaques périodiquement, si aucune tension extérieure n'est appliquée, à mesure que la distance entre les plaques varie, des charges doivent s'écouler car le potentiel reste constant. La capacité entre les deux plaques est donc $C = C_0 + \Delta C \cos \omega t$. Le courant ainsi créé s'écrit :

$$i(t) = V_{CPD} \omega \Delta C \cos \omega t \quad (15)$$

où ω est la pulsation de vibration et ΔC la variation de capacitance. La mesure de V_{CPD} est réalisée par l'application d'un potentiel supplémentaire opposé au potentiel de contact faisant disparaître les charges à la surface des deux conducteurs et donc faire chuter le courant $i(t)$ à zéro. Le méthode de Kelvin présente l'intérêt d'être très sensible, avec une résolution en énergie de l'ordre de 1 meV [31]. Mais cette mesure n'est pas résolue spatialement, elle est intégrée sur toute la surface de l'échantillon.

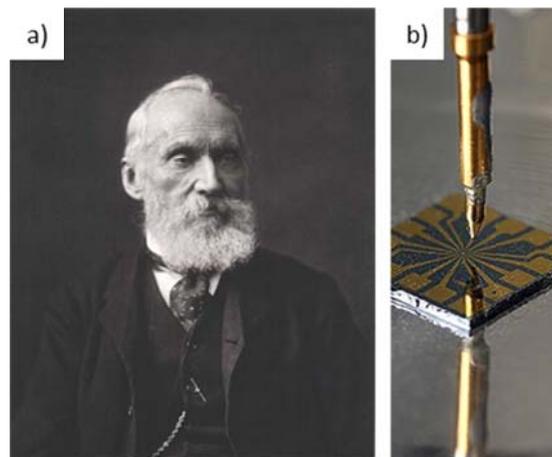


Figure 22 : a) photographie de Lord Kelvin^c, b) pointe de Kelvin Probe de 50 μm sur un dispositif électronique^d.

^c <http://www.sil.si.edu/DigitalCollections/hst/scientific-identity/>

^d <http://www.kelvinprobe.info/introduction-lordkelvin.htm>

En 1932 W. Zisman proposa une autre technique pour mesurer les potentiels de contact. Dans sa publication il décrit un montage basé sur la méthode de Kelvin, faisant osciller automatiquement les deux électrodes, et permettant ainsi une mesure plus rapide et plus précise. Il introduisit ainsi la possibilité de faire des appareils pouvant suivre automatiquement des variations de V_{CPD} . Actuellement la technique du Kelvin Probe sous cette forme existe toujours (Figure 22 b)).

La méthode de Kelvin a ensuite été progressivement associée à l'AFM [32], [33]. Puis c'est finalement M. Nonnenmacher en 1991 qui a introduit la technique de KPFM, permettant de réaliser une cartographie du potentiel avec une bonne résolution énergétique [34]. Le principe de mesure du KPFM est similaire à celui de la méthode de Kelvin mais ce sont les forces entre les deux conducteurs qui sont mesurées et non pas les courants.

IV.2. Principe de mesure

Le KPFM combine la microscopie à force atomique (AFM) mesurant la topographie de la surface d'un échantillon, avec la méthode de Kelvin qui mesure le potentiel de contact, V_{CPD} , entre la pointe conductrice de l'AFM et la surface. Pour cette sous-partie les termes Φ_1 et Φ_2 de l'équation (14) sont les travaux de sortie respectivement de la pointe et de l'échantillon. L'équation (14) devient ainsi :

$$V_{CPD} = \frac{(\Phi_{\text{pointe}} - \Phi_{\text{échantillon}})}{|e|} \quad (16)$$

Nous pouvons expliquer la mesure à l'aide des diagrammes énergétiques de la pointe et de l'échantillon montrés en Figure 23. Sur la Figure 23 a) la pointe et l'échantillon sont de deux natures différentes, caractérisées par deux travaux de sortie Φ_{pointe} et $\Phi_{\text{échantillon}}$ différents, et ne sont pas en contact. Lorsque la pointe s'approche suffisamment de la surface et entre en contact tunnel, un équilibre de charges se crée et les niveaux de Fermi s'alignent (Figure 23 b)). Le potentiel de contact V_{CPD} entre les deux matériaux se manifeste alors notamment par une force électrostatique.

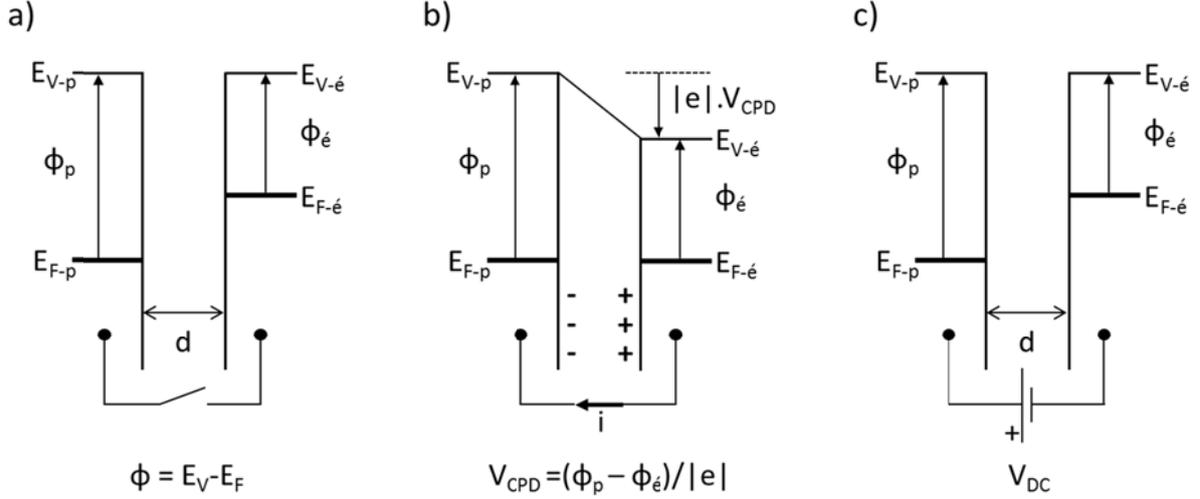


Figure 23 : diagrammes énergétiques de la pointe et de la surface de l'échantillon lors de la mesure KPFM. E_V et E_F sont respectivement les niveaux du vide et de Fermi. a) pointe et échantillon ne sont pas en contact, séparés d'une distance d . b) pointe et échantillon sont en contact tunnel, un courant i se forme et le potentiel de contact V_{CPD} apparaît. c) un potentiel extérieur V_{DC} est appliqué pour annuler la force électrique entre la pointe et l'échantillon.

Le KPFM compense ensuite cette force électrique, F_{el} , créée par V_{CPD} par l'application d'un champ statique V_{DC} qui va s'opposer à V_{CPD} (Figure 23 c). Cette grandeur fournie par le KPFM à l'utilisateur, le potentiel V_{DC} , permet donc de retrouver les travaux de sortie de la pointe et de l'échantillon par l'équation (16). Mais selon la polarisation du système pointe-échantillon, V_{DC} est appliqué soit à la pointe soit à l'échantillon et ainsi $V_{DC} = \pm V_{CPD}$. Les deux configurations possibles sont :

- le potentiel est appliqué sur la pointe

$$V_{DC} = V_{CPD} = \frac{(\Phi_{\text{pointe}} - \Phi_{\text{échantillon}})}{|e|} \quad (17)$$

- le potentiel est appliqué sur l'échantillon

$$V_{DC} = -V_{CPD} = \frac{(\Phi_{\text{échantillon}} - \Phi_{\text{pointe}})}{|e|} \quad (18)$$

Les conversions ne sont pas standardisées et il faut être attentif au moment d'interpréter les mesures d'autres auteurs. Dans notre étude nous avons systématiquement appliqué le potentiel sur l'échantillon. Lorsque nous n'avons pas calibré le travail de sortie de la pointe, nous effectuons des mesures différentielles de travail de sortie. Ce qui donne pour deux matériaux, 1 et 2, différents :

$$\Delta V_{DC} = V_{DC-1} - V_{DC-2} = \frac{(\Phi_{\text{échantillon-1}} - \Phi_{\text{échantillon-2}})}{|e|} = \frac{\Delta\Phi}{|e|} \quad (19)$$

Ainsi une variation du potentiel ΔV_{DC} à la surface de l'échantillon est une variation de travail de sortie $\Delta\Phi$ de même sens.

IV.3. Les deux modes de mesure : AM et FM

Nous avons vu précédemment que pour mesurer un travail de sortie il faut mesurer la force électrique F_{el} agissant entre la pointe et l'échantillon. La mesure de cette force est basée sur la détection des modifications d'amplitude et de fréquence de résonance du levier par les interactions électriques de surface. Ceci se fait avec un système de détection synchrone. Deux modes de mesure sont possibles : soit la modulation d'amplitude (AM) soit la modulation de fréquence (FM). Nous allons plus particulièrement nous intéresser au mode AM, détaillé dans la Figure 24, car c'est celui que nous avons utilisé pour les mesures de travail de sortie sur les AuNPs.

Lors de la mesure, un oscillateur électrique impose à l'échantillon une tension AC de pulsation ω , soit $V_{AC} \sin(\omega t)$, et une tension statique V_{DC} . ω vaut environ la pulsation de résonance du levier (75 kHz). F_{el} ainsi créée, responsable de l'oscillation de la pointe, peut s'écrire comme la somme d'une composante statique F_{DC} et de deux composantes induites par l'oscillation électriques F_{ω} et $F_{2\omega}$ [31] :

$$F_{el}(z, t) = F_{DC} + F_{\omega} + F_{2\omega} \quad (20)$$

F_{ω} est la composante qui sert à mesurer V_{CPD} et $F_{2\omega}$ est utilisée en microscopie capacitive et dépend de couplages capacitifs locaux [35], [36]. F_{ω} s'écrit comme :

$$F_{\omega} = -\frac{\partial C(z)}{\partial Z} (V_{DC} \pm V_{CPD}) V_{AC} \sin(\omega t) \quad (21)$$

où $\partial C(z)/\partial z$ est le gradient de capacité entre la pointe et l'échantillon. Le signe \pm a été expliqué précédemment avec les équations (17) et (18).

En mode AM c'est l'amplitude de déflexion du levier qui est détectée par détection synchrone (Lock-In) et qui est ensuite ajustée telle que la force soit F_{ω} soit annulée, c'est-à-dire que $V_{DC} = -V_{CPD}$ dans le cas où le potentiel est appliqué à l'échantillon (voir Figure 24). V_{DC} est alors sauvegardé pour donner une cartographie du potentiel de contact.

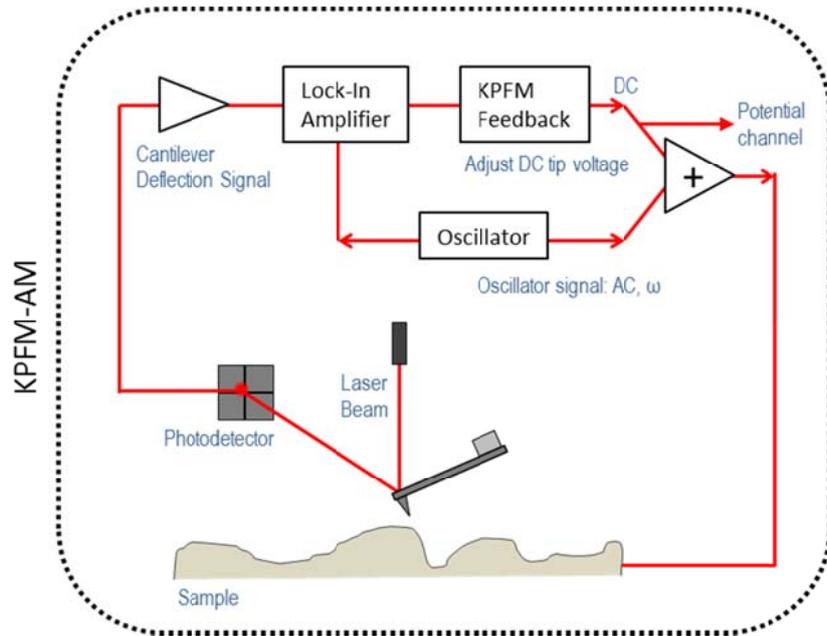


Figure 24 : schéma de principe de fonctionnement du KPFM en mode AM (d'après [31], [37]). Un signal AC de pulsation ω est appliqué sur l'échantillon. L'amplitude de l'oscillation ainsi engendrée est détectée puis annulée par un potentiel statique V_{DC} dans la boucle de rétroaction du KPFM.

Dans le mode FM c'est le gradient de la force électrique, $\partial F_{el}(z, t)/\partial z$ qui donne la mesure, et non plus directement F_{el} . En FM l'oscillation du levier, mécaniquement excité à la pulsation de résonance ω , est modulée par une tension AC de pulsation ω_m (quelques kHz). Des harmoniques de pulsation $\omega \pm \omega_m$ et $\omega \pm 2\omega_m$ se forment et la boucle de rétroaction du KPFM ajuste V_{DC} pour faire disparaître ces harmoniques. En résumé, de manière analogue au mode AM, lorsque V_{DC} compense V_{CPD} , le gradient de force s'annule, permettant ainsi la détection du potentiel de surface. Le mode FM nécessite deux détections synchrones (voir Figure 25).

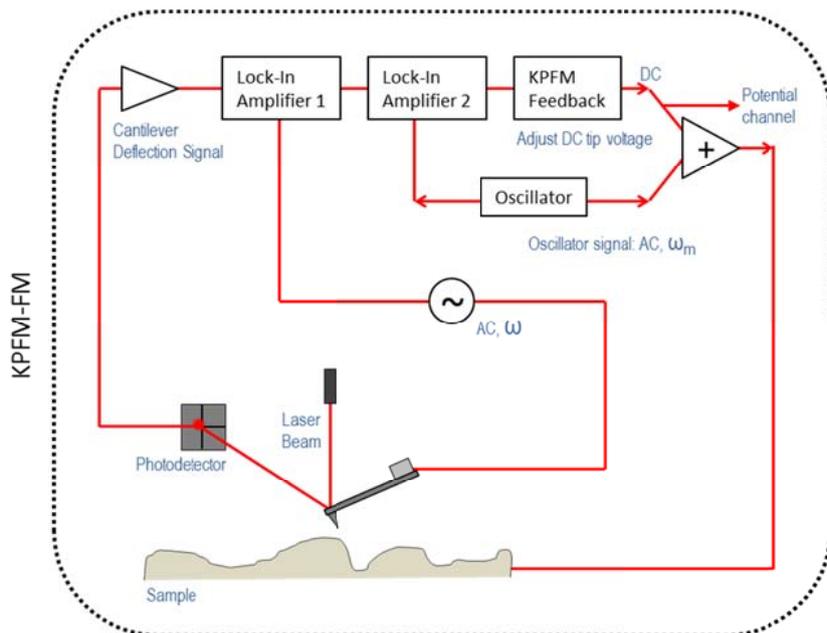


Figure 25 : schéma de principe de fonctionnement du KPFM en mode FM (d'après [31], [37]).

IV.4. Mesure en double passage et résolution de l'appareil

En KPFM les deux canaux de données (la topographie et les potentiels de surface) peuvent être obtenus simultanément, « single-pass », ou bien en deux passages, « dual-pass » (appelé aussi « lift mode »). C'est la mesure en double passage que l'on a utilisé dans notre étude (voir Figure 26). Dans cette procédure la pointe mesure d'abord la topographie de la ligne via le mode de mesure de force décrit précédemment. Puis la pointe s'élève d'une hauteur définie par l'utilisateur (LSH, pour « Lift Scan Height ») afin d'effectuer la mesure KPFM.

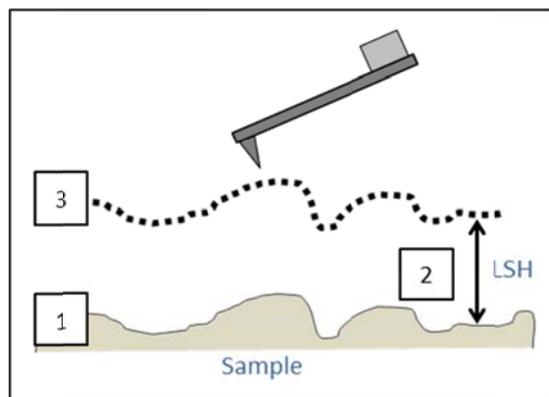


Figure 26 : schéma du processus de mesure en double passage 1, mesure de la topographie, 2, élévation d'une hauteur LSH, 3, mesure KPFM.

Le choix de cette hauteur LSH va avoir une influence sur la résolution spatiale. La résolution spatiale peut se définir comme la plus petite distance permettant de séparer deux zones de potentiels différents. Le premier facteur limitant la résolution spatiale est la géométrie de la pointe. Les pointes que nous utilisons sont des pointes commerciales SCM-PIT-V2 avec un revêtement conducteur en PtIr et un rayon nominal de 25 nm (voir Figure 27).

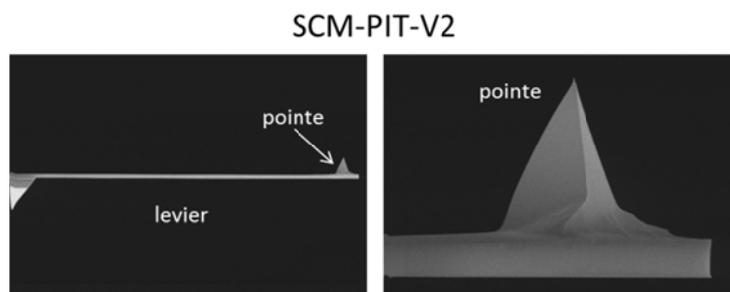


Figure 27 : images MEB (provenant du site commercial de BRUKER^e) de pointe SCM-PIT-V2 pour les mesure KPFM. Le revêtement conducteur est en PtIr, le rayon nominale est de 25 nm.

Mais la distance LSH séparant la pointe de la surface est également importante : plus cette distance est grande, plus la largeur de l'aire de l'interaction électrostatique est importante. Ainsi sur une

^e <https://www.brukerafmprobes.com/p-3950-scm-pit-v2.aspx>

surface plane, avec des pointes de 25 nm de rayon et une LSH=25 nm, l'aire d'interaction sera de 25 nm de diamètre [38]. Cependant si le système étudié n'est pas plat et que la pointe subit de fortes variations de topographie, alors une distance LSH trop faible sera responsable d'artefacts de mesure sur la cartographie du potentiel. En effet comme le montre l'équation (21), la force varie en $\frac{\partial C(z)}{\partial z}$, ce qui signifie qu'une variation subite de la topographie entraînera une forte variation de capacitance qui se traduira par un sursaut du potentiel mesuré. Dans notre étude nous étudions des systèmes avec des variations abruptes de topographie : les nanoparticules sur la surface possèdent des tailles variant de 15 à 80 nm. Le choix du LSH se portera donc sur un compromis entre les deux effets du LSH avec une distance d'une vingtaine de nanomètres.

Le choix du mode de mesure, AM ou FM, a également un impact sur la résolution spatiale et celle du potentiel V_{DC} . Nous avons vu précédemment qu'en mode AM, ce sont les forces électrostatiques qui sont détectées à l'aide de l'oscillation mécanique du levier. Ces forces sont de longue portée et agissent à la fois sur le bout de la pointe mais aussi sur le levier. Cela implique que le CPD mesuré est une convolution entre le potentiel vu par le levier et celui vu par la pointe conique. Ainsi des calculs ont montré qu'en mode AM, la contribution du cône de la pointe ne dépasse pas les 50% [37]. En revanche en mode FM, comme la sensibilité au gradient de force est plus grande, la résolution spatiale est accrue.

Le mode AM en revanche mesure le potentiel avec une meilleure résolution. En effet V_{CPD} est directement mesuré à partir de l'amplitude de résonance du levier alors qu'en mode FM du bruit supplémentaire est rajouté lors de la démodulation du signal. Les caractéristiques des résolutions en mode AM et FM sont résumées dans la Tableau 4.

Tableau 4 : résumé des résolutions spatiale et énergétique des modes AM et FM en KPFM (reproduit d'après [31])

KPFM mode	Spatial resolution	Energy resolution (meV)
FM	Possibly sub-nanometer resolution depending on tip apex	10–20
AM	Typically 25 nm (sub-nanometer resolution also possible depending on sample)	5

IV.5. Mesure sur un échantillon test : Au-Al-Si

Afin d'illustrer le fonctionnement du KPFM décrit précédemment, une mesure sur un échantillon commercial de référence fourni par BRUKER a été réalisée. C'est un échantillon réalisé par lithographie avec un motif répété plusieurs dizaines de fois : une tranchée de silicium entre de l'aluminium et de l'or (voir Figure 28). Les images ont été réalisées avec le mode FM pour bénéficier de la meilleure résolution latérale et le potentiel a été appliqué sur la pointe. Le profil tracé en blanc sur la Figure 28 a) et reporté en c) indique que la tranchée mesure 50 nm de profondeur (pointillés noirs). Le profil correspondant sur l'image en potentiel (Figure 28 b)) indique trois niveaux de potentiels croissants (de Al vers Au). Ce profil est reporté directement en eV (trait plein rouge sur la Figure 28 c)) car comme le potentiel est appliqué sur l'échantillon les variations en V_{DC} sont proportionnelles aux variations de travail de sortie (voir équation (19)).

L'échelle est ensuite réajustée de telle sorte que le travail de sortie de référence soit le travail de sortie de l'aluminium. Comme l'échantillon est exposé à l'air ambiant il est raisonnable de penser qu'une fine couche d'oxyde natif recouvre l'aluminium. Or le travail de sortie de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est de 3.9 eV [39], [40]. Sur le silicium le travail de sortie augmente de 0.4 eV, et passe à 4.3 eV. Dans la littérature les valeurs peuvent varier fortement selon le dopage, entre 4.42 et 5.10 eV [41]. Et enfin, le travail de sortie de l'or est mesuré à 4.9 eV. De même que pour le silicium, la plage de valeurs donnée dans la littérature pour le travail de sortie de l'or est assez large, de 4.4 à 5.47 eV [42]. Nous pouvons également observer qu'une quatrième couche épaisse d'une dizaine de nanomètres constituée d'un autre matériau se situe sous la couche d'or. Le travail de sortie de cette couche se situe entre le travail de sortie de l'or et celui du silicium, ici à 4.5 eV. Il peut s'agir d'une couche métallique (tel que du chrome) favorisant l'accroche de l'or. Les mesures sur cet échantillon sont reproductibles sur les différents motifs et permettent qualitativement de vérifier les sens de variation du travail de sortie selon les modes et options de mesure. De plus cette mesure est cohérente avec les valeurs de travaux de sortie de l'or et de l'aluminium exposés à l'air, respectivement $\Phi_{\text{Au}} = 4.50$ eV et $\Phi_{\text{Al}} = 3.55$ eV, mesurés par photoémission et KPFM [43].

Des mesures de travaux de sortie dans un environnement plus contrôlé ont également été réalisées. Pour cela l'appareil a été placé dans un environnement clos, avec une humidité mesurée in-situ et en temps réel, contrôlée par un flux d'azote. D'avantage de détails expérimentaux seront donnés dans le Chapitre 3. Ces mesures ont permis de déterminer une méthode de calibration du travail de sortie de la pointe et de mesurer les travaux de sortie absolus des surfaces d'or fonctionnalisées par des couches moléculaires auto assemblées (SAM).

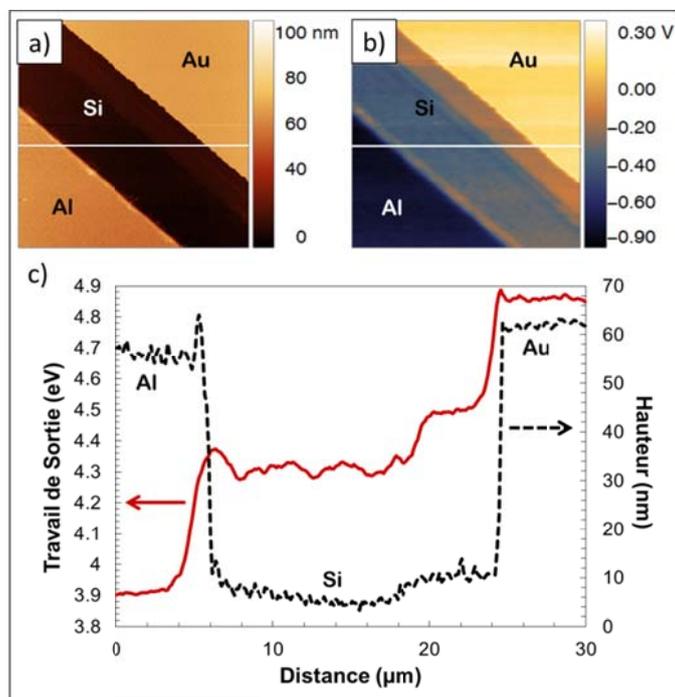


Figure 28 : image KPFM $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ d'une surface avec trois matériaux Au, Al et Si: a) topographie b) V_{DC} . Les profils en hauteurs (pointillés noirs) et en travail de sortie (trait plein rouge) sont tracés en c).

V. Calculs des propriétés structurales et électroniques avec la théorie de la fonctionnelle de la densité

V.1. Méthode de calcul théorique

Les mesures KPFM vont nous fournir des mesures absolues de travail de sortie de surfaces d'or fonctionnalisées et également des mesures de la variation de travail de sortie des nanoparticules d'or par rapport au substrat, selon leur taille et leur fonctionnalisation chimique. Afin de soutenir les travaux de sortie mesurés en KPFM nous avons choisi de modéliser ces systèmes à l'échelle atomique et de calculer leurs propriétés structurales et électroniques avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory*), une méthode théorique datant du milieu des années 60 pour ses théorèmes fondateurs et reconnue à l'heure actuelle au niveau international pour sa robustesse et la fiabilité de ses prédictions ainsi que pour ses performances.

Dans cette thèse, les calculs théoriques ont été effectués à l'aide du programme VASP (Vienna Ab initio Simulation Package dans sa version 5.3.5 [44]–[47] en condition périodique. Ce code de calcul, utilisant des ondes planes et l'analyse de Fourier pour décrire la base des électrons de valence, a émergé dans la communauté internationale au début des années 90. Il est devenu depuis une référence pour décrire avec une grande précision les propriétés électroniques des matériaux tels que les métaux, les alliages, les oxydes etc, en volume (bulk) et en surfaces. Il a démontré au fil des décennies sa pertinence et son efficacité pour traiter des interfaces complexes entre matériaux solides et couches organiques, notamment lorsqu'il s'agit de systèmes lourds présentant un grand nombre d'atomes ou d'électrons de valence (tels que les interfaces entre les surfaces métalliques et les couches de molécules organiques). Des développements récents proposés au laboratoire de chimie de l'ENS de Lyon ont montré que ce code de calcul permet en outre de décrire les propriétés électroniques de nanoparticules métalliques et de nano-alliages dans une gamme de taille intéressante pour les nanosciences (de 1 à 4 nm, jusqu'à plus d'un milliard d'atomes lourds ou 15000 électrons de valence plus précisément). Ceci rend donc possible l'étude de nos systèmes complexes par la modélisation théorique au moyen du logiciel VASP. A notre connaissance, c'est le seul outil disponible sur le plan international permettant d'atteindre ce degré de complexité dans la description des systèmes d'interfaces hybrides organiques/inorganiques.

Son moteur de calcul repose essentiellement sur la résolution d'équations mono-électroniques dites Kohn-Sham qui sont équivalentes d'un point de vue formalisme aux équations de type Schrödinger de la mécanique quantique. Ceci étant dit, contrairement à la théorie de la fonction d'onde et des approches théoriques associées (depuis Hartree-Fock et post-Hartree-Fock pour l'état fondamental aux méthodes multi-références, Coupled-Cluster et interaction de configuration pour les états excités), l'objet mathématique servant à résoudre les équations n'est pas la fonction d'onde électronique développée sur une base d'orbitales localisées (centrées sur les atomes), mais la densité électronique relative à l'ensemble des électrons de valence présents dans le système. Le formalisme de l'Hamiltonien DFT correspondant montre cependant qu'il comporte un terme dont l'expression analytique n'est pas connue au sens strict : il s'agit de la fonctionnelle d'échange et de corrélation électronique (répulsion instantanée des électrons), une composante importante de l'énergie potentielle des systèmes. De nombreux niveaux d'approximation et de fonctionnelles plus ou moins précises ont été proposés dans la littérature depuis bientôt 40 ans pour rendre la méthode DFT utilisable. Ces fonctionnelles sont classées en fonction notamment de la dépendance des termes de

l'Hamiltonien par rapport aux dérivées multiples relatives à la densité électronique (LDA, GGA, meta-GGA, hyper-GGA etc). Pour décrire de manière satisfaisante les propriétés électroniques et structurales des métaux (volume, surfaces et nanoparticules), un bon compromis entre le temps de calcul et la précision des résultats est obtenu à l'heure actuelle au niveau approximation du gradient généralisé (GGA). La fonctionnelle utilisée dans cette étude est PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)[48]. Elle permet de décrire de manière satisfaisante les propriétés énergétiques et structurales de l'or (volume, surface et nanoparticule) ainsi que celles des molécules organiques avec une erreur systématique raisonnable par rapport aux observations expérimentales. Néanmoins elle ne décrit pas les interactions faibles de type van der Waals (notamment la dispersion) qui jouent un rôle déterminant pour les auto-assemblages de molécules organiques. Afin de décrire correctement toutes les interactions intervenant dans nos systèmes complexes d'interfaces hybrides organiques/inorganiques, y compris les forces de dispersion, l'approche semi-empirique de Grimme, DFT-D3, (dans sa formulation « zero damping »), a été incluse à la fonctionnelle PBE [49], [50].

D'un point de vue pratique, les modèles théoriques sont décrits dans une boîte 3D (maille élémentaire) où les équations Kohn-Sham sont résolues dans l'espace réciproque (ou espace des points k), qui est dual à l'espace direct (maille du cristal dans l'espace réel $(a,b,c,\alpha,\beta,\gamma)$). La représentation de la base du système en ondes planes et l'utilisation de l'espace réciproque pour décrire les propriétés électroniques est adaptée à l'analyse de Fourier qui permet de rendre très efficace la résolution des équations Kohn-Sham de manière numérique. De fait, comme le cristal a un potentiel périodique, la fonction d'onde des électrons peut s'écrire comme suit, grâce au théorème de Bloch[51] : $\Psi_{\lambda,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\lambda,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k}\vec{r})$ ou $u_{\lambda,\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction de Bloch. Cela signifie que les valeurs propres des énergies du système étudié issues de la résolution des équations Kohn-Sham mono-électroniques sont les mêmes par translation entre deux mailles équivalentes. Dans l'espace réciproque, la première zone de Brillouin est un espace continu 3D de points k qui décrit toute l'information minimale et nécessaire relative aux propriétés électroniques et énergétiques d'un système, après réduction également par propriétés de symétrie provenant de l'espace réel.

Du fait de la propriété de périodicité intrinsèque à la méthode, certains systèmes nécessitent d'introduire un espace vide suffisamment grand dans la cellule élémentaire afin de minimiser les interactions spéculatives ou non réalistes entre systèmes équivalents périodiquement. Cet espace vide ne peut pas être trop grand malheureusement, en raison des diverses limites de la méthode DFT périodique en base d'ondes planes (un grand vide signifiant une extension trop grande de la base). Une valeur typiquement acceptable dans la majorité des études est environ 10 Å. Dans le cas de nos interfaces multiples métal/molécules, nous avons veillé à garder, là où cela est nécessaire, un vide dans toutes les directions au moins égal à cette valeur. Ceci étant dit, le logiciel VASP a ses propres limites en matière de convergence numérique liée à la taille de la base d'ondes planes (matrice associée de l'Hamiltonien) et en terme de ressources de calcul accessibles, notamment en mémoire vive sur le serveur de calculs (< 1 Tb). En terme de nombre d'électrons de valence, une limite est atteinte autour de 15000 électrons. Une seconde limite (liée au vide) est le volume de la cellule élémentaire (< $50 \times 50 \times 50 \text{ \AA}^3$). Au-delà de ces limites, soit la performance du code est fortement diminuée (rendant les calculs trop lourds) soit la convergence numérique (procédure SCF pour calculer les énergies) devient très difficile.

Une approche importante pour faciliter grandement l'effort de calcul, notamment pour les systèmes comportant des métaux (grand nombre d'électrons), est l'utilisation de pseudo-potentiels pour

décrire les électrons de cœur. En considérant que seuls les électrons de valence participent véritablement aux liaisons chimiques dans les systèmes, il est alors possible de réduire significativement la taille de la base d'ondes planes (évitant ainsi de mener des calculs très lourds dits « tout électron »). Il est donc possible de réduire la taille de la base d'onde plane nécessaire, et donc de diminuer le coût en calcul, en incluant le potentiel des électrons de cœur dans celui du noyau. Ainsi pour chaque élément, les électrons de valence voient un potentiel effectif appelé pseudo-potentiel. Les fonctions d'onde proches du cœur sont également remplacées par des pseudo-fonctions. De par sa nature périodique, la fonction d'onde électronique totale du système peut être décrite par une série de Fourier infinie composée de vecteurs d'onde d'énergie G et de coefficients de Fourier complexes. Dans cette série, il est à noter que les poids (coefficients) des vecteurs d'ondes sont d'autant plus petits (et donc termes négligeables dans la série) que le carré de l'énergie G du vecteur d'onde augmente. Ainsi il est donc possible de définir un rayon de coupure énergétique (cut-off) au-delà duquel il n'est plus nécessaire de considérer les vecteurs d'onde dans la série de Fourier décrivant la fonction d'onde électronique périodique. Dans notre calcul l'approche utilisée pour le pseudo-potentiel est le « Projector Augmented Wave » (PAW) [52] compatible avec la fonctionnelle PBE et le rayon de coupure énergétique est déterminé par l'atome ayant la plus grande valeur (à savoir l'oxygène, 400 eV). Dans les surfaces et les nanoparticules d'or étudiées ici, même si les systèmes ne sont pas décrits de manière relativiste au sens strict, une partie de ces effets est prise en compte dans l'approche PAW pour les électrons de cœur. Dans tous les calculs présentés ici, il n'y a pas de polarisation de spin car les modèles d'interfaces complexes sont diamagnétiques.

Pour nos systèmes de surfaces d'or, de nanoparticules (isolées ou supportées) et de molécules isolées, les calculs DFT ont été menés dans un mode de compilation du logiciel VASP appelé « gamma point only », où la fonctionnalité de la description de la dispersion de l'énergie en fonction des points k n'est plus permise. Cette approche est pertinente pour les systèmes de très grande taille dans l'espace réel ayant donc une zone de Brillouin très petite dans l'espace réciproque. Dans ce cas particulier, la considération seule du point k dit Γ (ou origine de la zone de Brillouin) devient alors suffisante pour décrire de manière correcte les propriétés électroniques du système. Ceci permet de réduire grandement le coût du calcul et surtout rend possible la convergence et l'optimisation des systèmes de très grande taille, telles que les interfaces étudiées dans cette thèse. Seuls les calculs des modèles d'or en volume, (ayant une petite cellule 3D) n'ont pas été menés avec la version compilée en « gamma point only » du code. Dans ce dernier cas, la version standard a dû être utilisée.

V.2. Choix des systèmes modélisés

Bien que le logiciel VASP permette d'étudier des modèles atomistiques de taille intéressante pour les nanosciences (plusieurs nanomètres), cela ne suffit pas pour atteindre la taille des systèmes considérés dans ce travail (nanoparticules supportées de plusieurs dizaines de nanomètres). Les systèmes étudiés de surfaces et de nanoparticules ont donc dû être élaborés avec des hypothèses de simplification complémentaires :

- les surfaces d'or expérimentales sont décrites par des modèles de surfaces étendues parfaites Au(111) avec une épaisseur allant de trois à sept plans atomiques. Cette approximation est

habituelle dans la communauté des théoriciens experts de la modélisation atomistique des surfaces métalliques.

- les nanoparticules Au₂₀₁ ont une taille de 1.77 nm avec une morphologie d'octaèdre tronqué comme sur la Figure 29. Cette morphologie est compétitive en stabilité dans le vide à l'échelle de quelques nanomètres, avec d'autres formes de polyèdres tels que l'icosaèdre et le décaèdre pour l'or [53]. Bien qu'inférieure à la plus petite taille de nanoparticules d'or synthétisées au niveau expérimental, il s'agit de la plus grande taille qu'il sera possible de considérer pour élaborer un modèle d'interface multiple et hybride organique/inorganique.

- les molécules thiolées sont toutes décrites par des chaînes à quatre carbones avec la fonction chimique en bout de chaîne (SH, COOH, CH₃ ou NH₂). Cette longueur de chaîne est la plus grande que l'on puisse considérer pour modéliser les interfaces complexes avec suffisamment de vide.

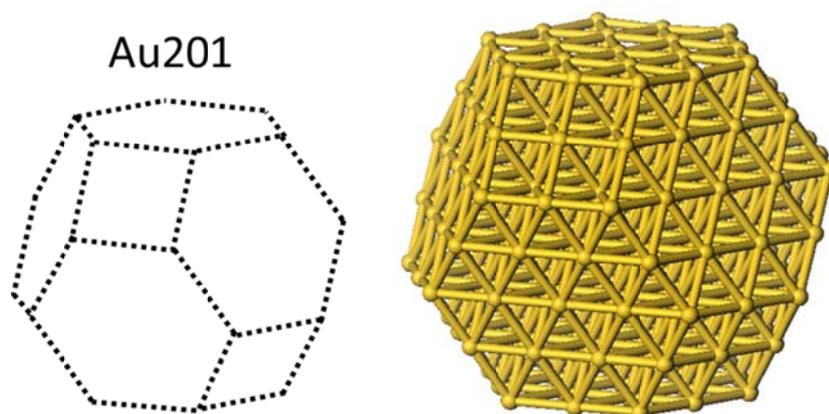


Figure 29 : structure en octaèdre tronqué de la particule Au₂₀₁. Les facettes hexagonales et les facettes carrées ont respectivement une structure en surface de type (111) et (100).

V.3. Critères de convergence

Dans les calculs DFT il existe deux erreurs habituelles qu'il faut maîtriser : l'erreur numérique et l'erreur systématique. L'erreur numérique dépend des paramètres de résolution du calcul tels que : la taille de la base d'ondes planes, les critères de convergence d'énergie électronique et d'optimisation géométrique ou encore la densité de points-k pour l'or bulk. L'erreur numérique est donc facilement déterminée et contrôlée par les paramètres imposés.

Dans notre étude le cut-off est de 400 eV (imposé par l'atome d'oxygène qui nécessite le plus de précision). Les critères de convergence énergétique et d'optimisation de géométrie sont respectivement de 10^{-6} eV pour les énergies électroniques totales et de -0.01 eV.Å^{-1} pour les forces résiduelles portées par les atomes. Ces critères sévères assurent une précision suffisante dans les convergences électroniques et les optimisations géométriques.

L'erreur systématique dépend quant à elle du choix de la méthode de calcul (choix de la fonctionnelle, etc.) et du modèle (nombre de plans atomiques pour les surfaces d'or, taille des supercellules, etc.). Cette erreur est plus délicate à estimer mais cependant nous avons choisi les

outils les mieux adaptés à nos systèmes. Le moteur de la DFT inclut la dispersion (Van der Waals) pour bien décrire les interactions à longue distance entre le métal et les molécules, entre les molécules, et entre la nanoparticule et son support. Par ailleurs nous avons vérifié que le choix PBE-D3 est judicieux pour décrire correctement les liaisons métal-métal dans l'or (calibration à partir des bulks d'or). La taille des supercellules est la plus grande envisageable actuellement dans la limite des contraintes décrites auparavant. Enfin l'approche théorie-expérience proposée dans ce mémoire, va permettre aussi d'évaluer l'erreur systématique des modèles DFT, en comparant certaines propriétés calculées avec les mesures expérimentales. Les propriétés calculées par les modèles DFT sont les suivantes : énergies électroniques totales, énergies d'adsorption, structures géométriques optimisées, travail de sortie et variations d'énergie d'adsorption et de travail de sortie avec la taille des nanoparticules.

VI. Références

- [1] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 11, no. 0, pp. 55–75, Jan. 1951.
- [2] G. Frens, "Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions," *Nature*, vol. 241, no. 105, pp. 20–22, Jan. 1973.
- [3] X. Ji, X. Song, J. Li, Y. Bai, W. Yang, and X. Peng, "Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 45, pp. 13939–13948, Nov. 2007.
- [4] F. Kettemann *et al.*, "Missing Piece of the Mechanism of the Turkevich Method: The Critical Role of Citrate Protonation," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 11, pp. 4072–4081, Jun. 2016.
- [5] L. Shi, E. Buhler, F. Boué, and F. Carn, "How does the size of gold nanoparticles depend on citrate to gold ratio in Turkevich synthesis? Final answer to a debated question," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 492, pp. 191–198, Apr. 2017.
- [6] O. PLUCHERY, B. H. REMITA, D. SCHAMING, C. N. D. L. R. Scientifique, U. Paris-Sud 11, and U. P. Diderot-Paris 7, "Procédé de préparation d'un matériau bichromatique sous la forme d'un film," WO2017013373 A1, 21-Jul-2016.
- [7] S. Szunerits and R. Boukherroub, "Sensing using localised surface plasmon resonance sensors," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 72, pp. 8999–9010, Aug. 2012.
- [8] S. Unser, I. Bruzas, J. He, and L. Sagle, "Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing: Current Challenges and Approaches," *Sensors (Basel)*, vol. 15, no. 7, pp. 15684–15716, 2015.
- [9] O. Seitz *et al.*, "Control and stability of self-assembled monolayers under biosensing conditions," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 12, pp. 4384–4392, Mar. 2011.
- [10] D. Aureau, Y. Varin, K. Roodenko, O. Seitz, O. Pluchery, and Y. J. Chabal, "Controlled Deposition of Gold Nanoparticles on Well-Defined Organic Monolayer Grafted on Silicon Surfaces," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 33, pp. 14180–14186, Aug. 2010.
- [11] J. Bluemel, "Reactions of Ethoxysilanes with Silica: A Solid-State NMR Study," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, no. 7, pp. 2112–2113, Feb. 1995.
- [12] O. Pluchery, E. Lacaze, M. Simion, M. Miu, A. Bragaru, and A. Radoi, "Optical characterization of supported gold nanoparticles for plasmonic biosensors," in *Semiconductor Conference (CAS), 2010 International*, 2010, vol. 01, pp. 159–162.
- [13] L. Bossard-Giannesini, H. Cruguel, E. Lacaze, and O. Pluchery, "Plasmonic properties of gold nanoparticles on silicon substrates: Understanding Fano-like spectra observed in reflection," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 11, p. 111901, Sep. 2016.
- [14] S. Link and M. A. El-Sayed, "Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 40, pp. 8410–8426, Oct. 1999.
- [15] Y. Liu and C. Z. Huang, "Screening sensitive nanosensors via the investigation of shape-dependent localized surface plasmon resonance of single Ag nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 5, no. 16, pp. 7458–7466, Aug. 2013.
- [16] E. Martinsson, M. A. Otte, M. Mehdi Shahjamali, B. Sepulveda, and D. Aili, "Substrate Effect on the Refractive Index Sensitivity of Silver Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 42, pp. 24680–24687, 2014.
- [17] W. Shi, Y. Sahoo, M. T. Swihart, and P. N. Prasad, "Gold Nanoshells on Polystyrene Cores for Control of Surface Plasmon Resonance," *Langmuir*, vol. 21, no. 4, pp. 1610–1617, Feb. 2005.
- [18] E. Cottancin *et al.*, "Optical Properties of Noble Metal Clusters as a Function of the Size: Comparison between Experiments and a Semi-Quantal Theory," *Theor Chem Acc*, vol. 116, no. 4–5, pp. 514–523, Feb. 2006.
- [19] P. N. Njoki *et al.*, "Size Correlation of Optical and Spectroscopic Properties for Gold Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 40, pp. 14664–14669, Oct. 2007.

-
- [20] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," *Annalen der Physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445.
- [21] Born, Max and Wolf Emil, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light.*, 7th ed. Cambridge University Press, 1999.
- [22] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.
- [23] C. Louis and O. Pluchery, *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*. Imperial College Press, 2012.
- [24] P. G. Etchegoin, E. C. L. Ru, and M. Meyer, "An analytic model for the optical properties of gold," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 16, p. 164705, Oct. 2006.
- [25] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals," *Phys. Rev. B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, Dec. 1972.
- [26] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, "Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 14, pp. 7238–7248, Apr. 2006.
- [27] G. K. Binnig, "Atomic force microscope and method for imaging surfaces with atomic resolution," US4724318A, 09-Feb-1988.
- [28] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, Mar. 1986.
- [29] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, no. 1, pp. 57–61, Jul. 1982.
- [30] Lord Kelvin, "V. Contact electricity of metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 46, no. 278, pp. 82–120, Jul. 1898.
- [31] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, and S. Lee, "Kelvin probe force microscopy and its application," *Surface Science Reports*, vol. 66, no. 1, pp. 1–27, Jan. 2011.
- [32] Y. Martin, D. W. Abraham, and H. K. Wickramasinghe, "High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 13, pp. 1103–1105, Mar. 1988.
- [33] J. M. R. Weaver and D. W. Abraham, "High resolution atomic force microscopy potentiometry," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 9, no. 3, pp. 1559–1561, May 1991.
- [34] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe, "Kelvin probe force microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 25, pp. 2921–2923, Jun. 1991.
- [35] P. Girard, "Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors," *Nanotechnology*, vol. 12, no. 4, p. 485, 2001.
- [36] O. Jeandupeux, V. Marsico, A. Acovic, P. Fazan, H. Brune, and K. Kern, "Use of scanning capacitance microscopy for controlling wafer processing," *Microelectronics Reliability*, vol. 42, no. 2, pp. 225–231, Feb. 2002.
- [37] C. Li *et al.*, "Application Note #140 PeakForce Kelvin Probe Force Microscopy." Bruker Nano Surface.
- [38] K. Kaja, "Développement de techniques nano-sondes pour la mesure du travail de sortie et application aux matériaux en microélectronique," 2010.
- [39] V. V. Afanas'ev, M. Houssa, A. Stesmans, and M. M. Heyns, "Band alignments in metal–oxide–silicon structures with atomic-layer deposited Al₂O₃ and ZrO₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 5, pp. 3079–3084, Feb. 2002.
- [40] Y.-C. Yeo, T.-J. King, and C. Hu, "Metal-dielectric band alignment and its implications for metal gate complementary metal-oxide-semiconductor technology," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 12, pp. 7266–7271, Nov. 2002.
- [41] A. Novikov, "Experimental measurement of work function in doped silicon surfaces," *Solid-State Electronics*, vol. 54, no. 1, pp. 8–13, Jan. 2010.

- [42] A. Kahn, "Fermi level, work function and vacuum level," *Materials Horizons*, vol. 3, no. 1, pp. 7–10, 2016.
- [43] T. Schultz *et al.*, "Reliable Work Function Determination of Multicomponent Surfaces and Interfaces: The Role of Electrostatic Potentials in Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 4, no. 19, p. 1700324, Oct. 2017.
- [44] "<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>." Jun-2018.
- [45] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, Jan. 1993.
- [46] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set," *Computational Materials Science*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, Jul. 1996.
- [47] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, Oct. 1996.
- [48] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996.
- [49] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 15, p. 154104, Apr. 2010.
- [50] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, "Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 32, no. 7, pp. 1456–1465.
- [51] F. Bloch, "Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern," *Z. Physik*, vol. 52, no. 7–8, pp. 555–600, Jul. 1929.
- [52] G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, Jan. 1999.
- [53] H. Li *et al.*, "Magic-Number Gold Nanoclusters with Diameters from 1 to 3.5 nm: Relative Stability and Catalytic Activity for CO Oxidation," *Nano Letters*, vol. 15, no. 1, pp. 682–688, Jan. 2015.

Chapitre 3 : Morphologie et travail de sortie de surfaces d'or fonctionnalisées

Dans ce chapitre, nous allons débiter notre étude par la mesure du travail de sortie de surfaces d'or modifiées par une couche moléculaire auto-assemblée (SAM) de complexes organosulfurés.

Dans un premier temps nous allons étudier la méthode adéquate de préparation des surfaces d'or pour la fonctionnalisation chimique par les SAM. À chaque étape de préparation les modifications de morphologie et de potentiel de surface vont être étudiées par AFM –KPFM. Puis nous allons plus particulièrement analyser la morphologie d'une SAM constituée de molécules d'hexanedithiol (HdT), à l'échelle du STM et à l'échelle de l'AFM. Cette SAM d'HdT bénéficie d'un statut particulier car elle est utilisée comme couche d'accroche pour les AuNPs sur l'or. Nous devons donc déterminer les paramètres de préparation de la SAM donnant lieu à une organisation des molécules compatible avec l'adsorption contrôlée d'AuNPs à la surface.

Dans la seconde partie nous allons mesurer par KPFM le travail de sortie d'une surface d'or fonctionnalisée en fonction du temps d'exposition de l'échantillon à l'atmosphère ambiante. Les SAM étudiées sont des SAM d'alkanethiols linéaires avec 4 fonctions chimiques différentes (-NH₂, -COOH, -CH₃, -SH). Les mesures de travail de sortie effectuées en KPFM sont des mesures absolues, réalisées après calibration du travail de sortie de la pointe. Ces mesures KPFM ont été comparées à des mesures de spectroscopie de photo-émission UV (UPS) sur des surfaces identiques.

I. Morphologie des surfaces d'or modifiées par une SAM

I.1. Morphologie d'une surface d'or reconstruite

Pour nos expériences de fonctionnalisation chimique nous sommes intéressés par des surfaces d'or atomiquement planes. D'une manière générale pour les surfaces d'or il existe plusieurs niveaux de pureté : l'or pur de rugosité de quelques plans atomiques, obtenu sous vide, l'or avec une couche d'eau adsorbée inévitablement sous atmosphère ambiante, l'or désordonné et enfin l'or reconstruit. C'est ce dernier type de surface qui va être utilisé ici.

Pour des raisons de coût les surfaces d'or utilisées dans nos travaux ne sont pas des cristaux massifs avec une orientation cristalline particulière mais des couches minces déposées sur un substrat. Selon

la technique de préparation de couche mince employée, l'état de surface obtenu ne sera pas le même. Historiquement c'est le mica qui est utilisé avec des dépôts par épitaxie permettant d'obtenir de larges terrasses planes (111) [1]. Ce type de surface d'or sur mica possède une reconstruction de surface caractéristique de l'orientation (111) [2], [3], comme celle montrée en Figure 30. L'image de 300x300 nm² montre de larges terrasses planes sur la surface d'or. L'agrandissement de l'image STM en insert de 70x70 nm² montre la reconstruction en chevrons caractéristique d'une orientation cristalline (111) de la surface d'or.

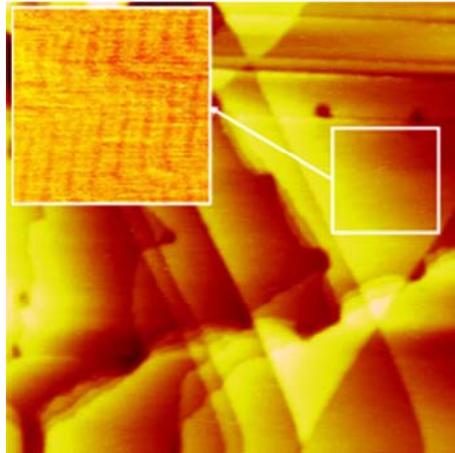


Figure 30 : image STM (300x300 nm²) d'une surface d'or (111) après flamage. L'agrandissement en insert montre la reconstruction en chevrons de la surface d'or (111). Image reproduite d'après [3].

Des études ont montré que la combinaison d'une évaporation thermique de l'or sur verre ou sur mica suivie d'un recuit favorise une reconstruction de la surface avec des terrasses larges et la structure (111) [4], [5]. C'est cette méthode que nous allons employer et qui sera détaillée par la suite : l'évaporation thermique d'or sur un substrat de verre suivi d'un recuit sous une flamme.

La séquence de préparation de nos échantillons se divise en 3 étapes que nous allons expliciter dans la partie suivante et qui sont résumées en Figure 31 : 1) évaporation thermique sous vide, 2) recuit dans une flamme et 3) rinçage à l'éthanol ultrapur. Pour chaque étape de préparation la morphologie de la surface est contrôlée avec l'AFM. L'image correspondante KPFM permet d'évaluer qualitativement l'homogénéité des potentiels de surface pour chaque étape de préparation.

I.2. Protocole de préparation d'une surface d'or reconstruite

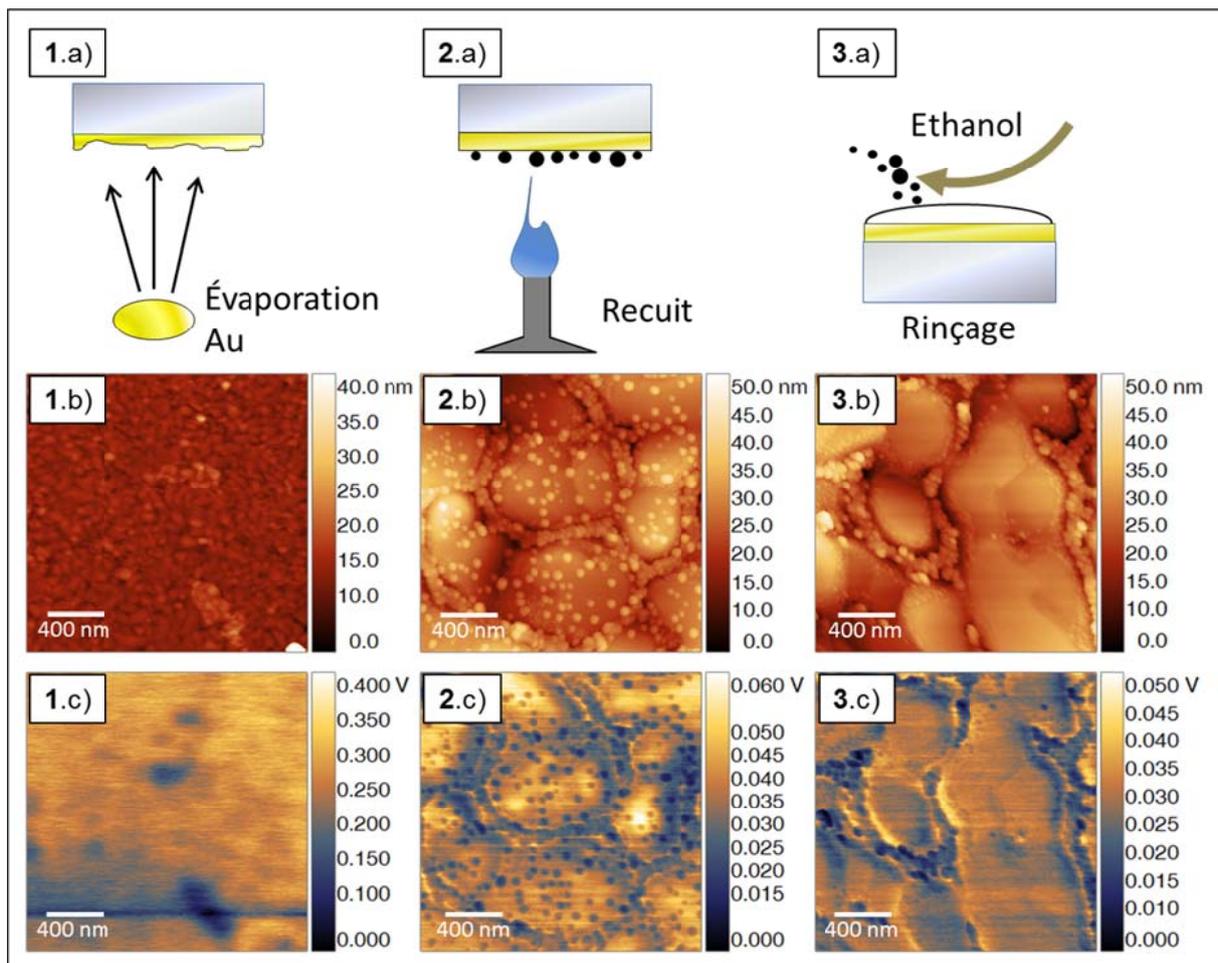


Figure 31 : séquence de préparation d'une surface d'or : 1) évaporation thermique de 200 nm d'or sur du verre 2) recuit sous une flamme et 3) rinçage à l'éthanol. Pour chaque étape sont représentées : a) schéma correspondant à l'étape, b) image AFM de la topographie $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ et c) cartographie correspondante des potentiels de surfaces. Toutes les échelles données (en nm et en V) sont en valeurs relatives.

Le substrat est donc constitué d'une couche d'or de 200 nm d'épaisseur, évaporée thermiquement sous vide sur une lame de verre (lame de microscope Menzel Gläser). L'or évaporé sur verre n'est pas reconstruit : des grains de 50 à 100 nm de large sont visibles sur l'image AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ (Figure 31 1.b)). L'image en potentiel correspondante montre que la surface est relativement homogène électriquement, excepté les zones où quelques nanomètres d'or supplémentaires sont évaporés, créant ainsi des chutes de potentiels de plus d'une centaine de mV (comme au centre et en bas de l'image 1.c)). Sur une surface d'or évaporée exposée à l'air ambiant ces zones peuvent même dépasser plusieurs micromètres de larges comme sur la Figure 32. Ces inhomogénéités sont problématiques car dans notre étude le travail de sortie du substrat doit être homogène et reproductible afin de l'utiliser comme référence avant la fonctionnalisation chimique. D'autres étapes de préparation sont donc nécessaires. Elles vont permettre de favoriser le plus possible la reconstruction (111) et d'obtenir une plus grande homogénéité en matière de potentiels de surface.

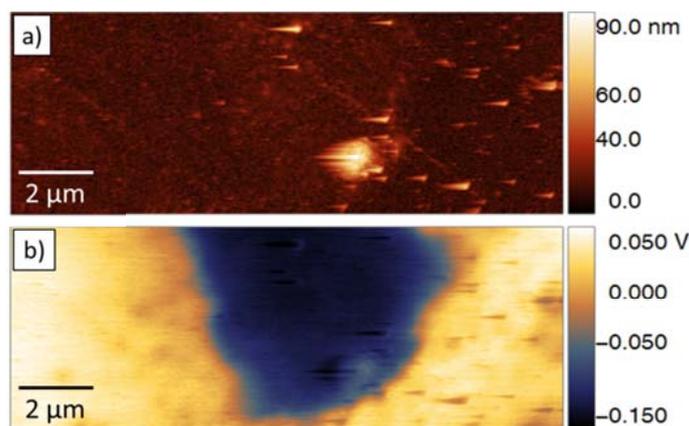


Figure 32 : image KPFM ($15 \times 5 \mu\text{m}^2$) d'une surface d'or évaporée remise à l'air a) topographie b) potentiel.

Après évaporation, un recuit de la surface dans une flamme de propane est effectué afin de reconstruire la surface de l'or. Cette technique provient des méthodes de fabrication d'électrodes métalliques pour l'électrochimie, sans avoir recours aux chambres sous ultravide. En 1979 Clavilier *et al.* ont montré la possibilité d'utiliser un bec Bunsen pour fabriquer des électrodes de platine reconstruites monocristallines [6]. Puis en 1981, Hamelin et Katayama ont montré l'utilisation de cette méthode pour des électrodes d'or [7]. Les électrodes sont chauffées de quelques secondes à quelques minutes et ensuite rapidement refroidies dans de l'eau ultrapure. L'eau ultrapure permettait également de maintenir la surface à l'abri des contaminants de l'air. La vitesse de refroidissement est importante, mais il a été montré en 1994 qu'un simple refroidissement à l'air évitait le choc thermique et préservait la bonne reconstruction [8]. Ces chocs thermiques sont très violents pour nos substrats de verre et souvent les brisent. Nous avons donc choisi de procéder à un refroidissement à l'air ambiant.

Ainsi, pour tous nos échantillons, la surface d'or est maintenue dans l'extrémité de la flamme pendant 30 s (voir Figure 31 2.a)). La couleur doit devenir rouge légèrement orangé, uniformément sur toute la surface, en remuant légèrement l'échantillon pour ne pas créer de points chauds. La couleur se voit par transparence au travers du verre et ne s'apprécie réellement que dans l'obscurité totale. La surface obtenue présente des terrasses larges de plusieurs centaines de nanomètres de large (Figure 31 2.b)). Elles peuvent être bordées de structures plus rugueuses. Il y a également des nanoparticules de tailles et de formes variables formées lors du recuit, environ $100 / \mu\text{m}^2$, disposées aléatoirement. Ces particules ont un CPD légèrement plus faible que la surface d'or reconstruite, c'est-à-dire moins de -7 mV pour les particules de 30 nm de diamètre (Figure 31 2.c)). La nature exacte de ces particules n'est pas déterminée précisément mais ce sont très probablement des polluants carbonés qui se fixent sur la surface d'or lors de la première exposition à l'air ambiant à la sortie de l'évaporateur, ou lors du recuit sur la flamme.

Mais ces polluants peuvent être désorbés par une étape de rinçage de la surface à l'éthanol. L'éthanol utilisé est le plus pur possible, typiquement 99.9%. Le substrat est rincé sous la pissette pendant 30 s (voir Figure 31 3.a)). Les images AFM montrent bien les facettes d'or débarrassées des polluants (Figure 31 3.b) et 3.c)). De plus les images KPFM montrent que le potentiel de surface est homogène sur une même surface, les variations étant inférieures au bruit de la mesure. Une fois l'étape 3 terminée, la surface d'or peut être fonctionnalisée par une SAM. Dans la partie suivante

nous allons nous intéresser particulièrement à l'organisation de la SAM de dithiol pour le greffage des AuNPs.

I.3. Greffage de nanoparticules d'or sur une surface d'or par une SAM de dithiols

Contexte de l'étude

Dans cette section nous allons étudier la fonctionnalisation de l'or par des composés organosulfurés, thiols ou dithiols. D'une manière générale les thiols sont connus pour leur capacité à former des SAM sur l'or [9]. Malgré une utilisation très répandue de ces molécules comme ligand de choix pour l'or, l'interaction or-soufre reste un sujet de publication actuel où tout n'est pas complètement compris [9], [10]. Il est admis que dans une SAM parfaitement formée, les molécules sont verticales, parallèles entre elles, avec un angle d'inclinaison par rapport à la normale pouvant varier selon les molécules. Rappelons-nous qu'il y a deux parties distinctes sur les SAM : d'un côté la tête avec le groupe thiol ($-SH$) qui forme une liaison avec l'or et de l'autre la fonction chimique qui pointe vers le haut. Cependant la qualité de la SAM ne dépend pas que de l'interaction entre l'or et le thiol. Elle dépend également des interactions de Van der Waals entre les molécules voisines. Ainsi en fonction de la longueur de la chaîne les molécules peuvent être penchées voir même être à plat sur la surface. En plus de la taille de la chaîne, la fonction chimique au bout de la chaîne a aussi une influence sur la structure et les propriétés physico-chimiques des SAM.

Dans cette partie nous allons nous intéresser spécifiquement à la fonction chimique $-SH$ et à la molécule d'hexanedithiol (HdT) qui permet le greffage de nano-objets [11]–[14]. La SAM d'HdT va être utilisée comme couche d'accroche des AuNPs de manière analogue à la molécule d'APTES sur les surfaces d'oxyde de silicium. Dans le cas de l'HdT, une liaison Au-S doit se former pour que les AuNPs soient adsorbées. Mais pour s'assurer de cela, il faut que la SAM soit organisée et stable dans une phase où les molécules sont en brosse avec l'atome de soufre disponible pour la liaison, comme sur la Figure 33.

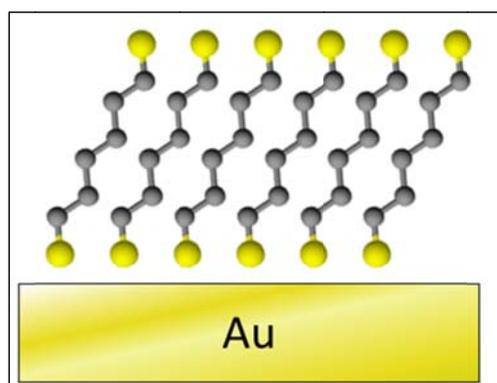


Figure 33 : schéma d'une structure en brosse des molécules d'HdT sur la surface d'or. Les hydrogènes ne sont pas montrés.

Pour cela 2 arguments indirects de la disponibilité de l'atome de soufre pour la liaison avec les atomes d'or de la nanoparticule vont être apportées : 1) un argument géométrique et 2) un argument chimique de l'interaction du groupement –SH terminal.

1) Argument géométrique en faveur de la formation des ponts disulfures

Il a été montré que les molécules de dithiols forment spontanément une phase où elles sont hérissées sur la surface d'or [15]. Mais cette phase d'organisation peut être déstabilisée avec l'interaction prolongée dans l'environnement de la SAM. Dans un article que nous avons publié en 2017 avec un groupe de l'institut de physique d'Ukraine nous avons démontré par des mesures de STM associées à des mesures AFM le changement de phase d'organisation de molécules de dithiols sur une surface d'or, en fonction du temps d'immersion dans la solution [3]. Dans cette publication les molécules utilisées sont des molécules de nonadithiol et de butanedithiol. Les SAM sont greffées sur la surface d'or par immersion dans des solutions éthanoliques concentrées à 1.5 mM pendant 40 min. Sur la Figure 34 les mesures de STM à l'air montrent que des rangées espacées de 15 Å se forment à la surface pour les deux molécules.

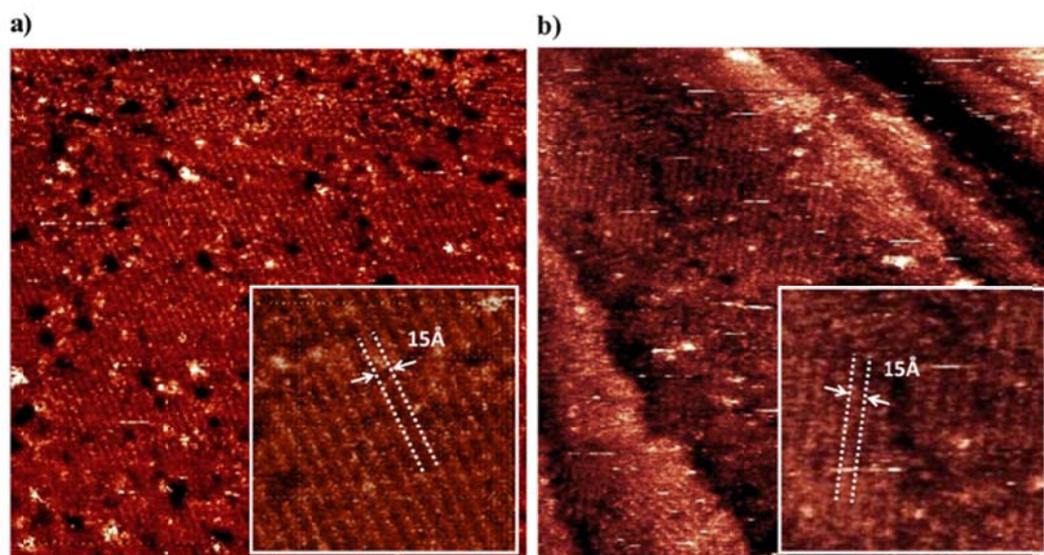


Figure 34 : images STM ($90 \times 90 \text{ nm}^2$) de deux SAM (éthanolique, 1.5 mM) sur or : a) nonadithiol et b) butanedithiol. Le temps d'immersion des substrats est de 40 min dans les deux cas. Des rangées se forment spontanément à cause de la formation de pont disulfures entre les fonction –SH. Figure reproduite d'après [3].

Ces rangées sont directement reliées à la géométrie des molécules adsorbées à la surface. Dans ce cas il s'agit de déterminer si les molécules se tiennent à plat ou redressées sur la surface. En effet, comme les deux extrémités de la molécule de dithiol peuvent interagir et créer une liaison avec l'or, des articles ont mis en évidence l'adsorption à plat de molécules de dithiol sur Au(111) [16], [17] et sur Ag(111) [18]. En considérant les longueurs respectives des deux molécules, 13.69 Å pour le nonadithiol et 7.13 Å pour le butanedithiol, nous avons démontré que ces molécules ne peuvent pas former des ponts sur la surface dont l'espacement respecterait les 15 Å mesurés en STM. Ces estimations sont basées sur des calculs de champ de force (via le logiciel ChemSketch®). De même si

l'on considère que les molécules pourraient interagir avec l'or via des interactions de Van der Waals et être à plat sur la surface, la période des rangées serait de 13 Å pour le butanedithiol et 20 Å pour le nonadithiol. Ces mesures indiquent donc que les molécules de nonadithiol et de butanedithiol ne sont pas couchées sur la surface. De plus il a été montré par des mesures de photoémission (XPS) que pour le nonadithiol en solution éthanolique, les molécules forment préférentiellement une phase où elles sont redressées sur la surface [15].

Compte tenu de l'orientation en brosse des molécules de dithiols, la formation de ces rangées résulte de l'appariement des groupements thiols non rattachés à la surface, comme sur la Figure 35. En effet, à l'air ambiant des ponts disulfures résultant de l'oxydation des groupements thiols à la surface se forment [19], [20].

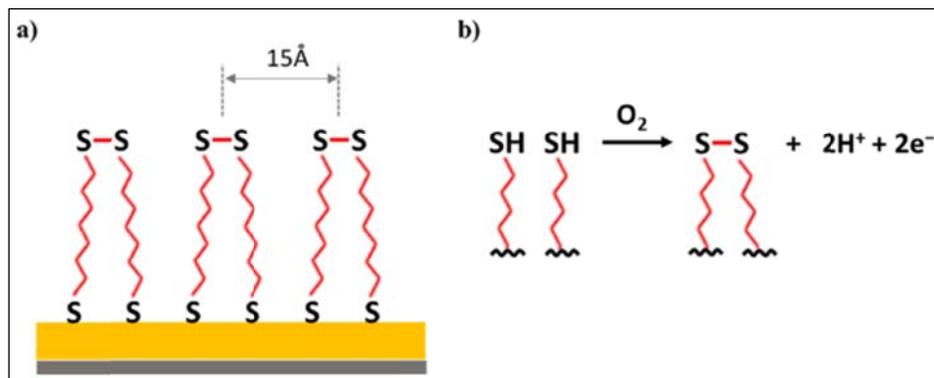


Figure 35 : a) schéma de la structure des rangées de ponts disulfures sur la surface d' Au(111). b) schéma de l'oxydation des groupements thiols (-SH) en présence d'oxygène. Figure reproduite d'après [3].

2) Argument physico-chimique en faveur de la formation des ponts disulfures

Les phases d'organisation des dithiols sur la surface d'or nous intéressent particulièrement dans la mesure où elles contrôlent l'adsorption des AuNPs. Des articles ont montrés que les disulfures peuvent former des liaisons avec l'or [9], [21], [22], mais avec une affinité plus faible. La liaison entre une liaison disulfure -S-S- et une AuNPs est plus faible qu'avec une surface d'or plane [23]. Cet effet est mesurable en étudiant la densité d'AuNPs sur la surface d'or en fonction du temps d'immersion de la surface dans la solution de nonadithiol (voir Figure 36). Le temps d'immersion dans la suspension colloïdale d'AuNPs est de 1 h pour les deux surfaces afin d'obtenir un haut taux de couverture.

Pour le temps d'immersion court (Figure 36 a)), lorsque les ponts disulfures ne sont pas formés, les AuNPs peuvent se fixer efficacement. On mesure dans ce cas une densité d'AuNPs à la surface de 350 AuNPs.µm⁻². Pour le temps d'immersion long, de 40 min (Figure 36 b)), les ponts disulfures sont formés. La densité d'AuNPs chute alors à 8 AuNPs.µm⁻² montrant ainsi l'affinité faible des AuNPs avec les ponts disulfures.

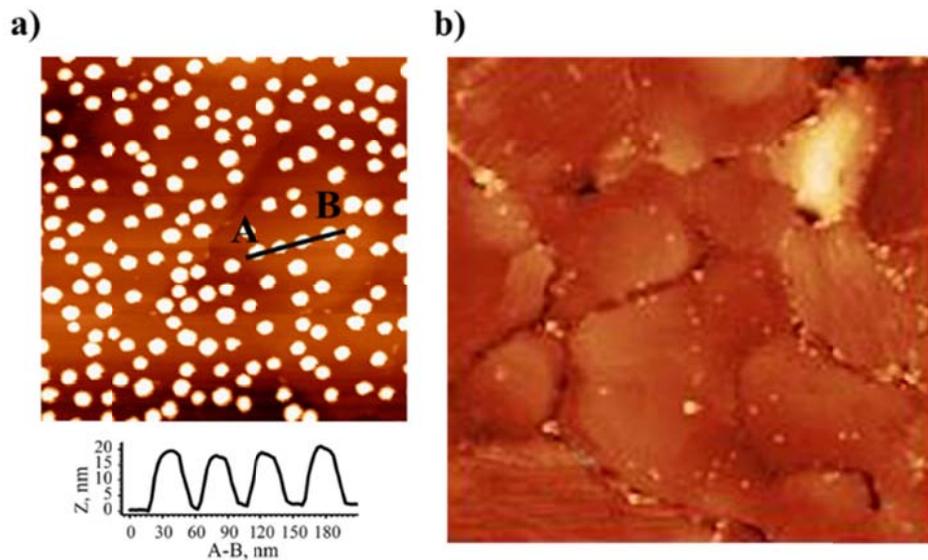


Figure 36 : images AFM ($700 \times 700 \text{ nm}^2$) d'AuNPs greffées sur or par une SAM de nonadithiol pour deux temps d'immersion dans la solution de nonadithiol : a) 30 s et b) 40 min. Figure reproduite d'après [3].

Le mécanisme de formation de ponts disulfures influençant directement le greffage des AuNPs sur or a été montré pour deux SAMs de dithiol : le butanedithiol et le nonadithiol. Mais ce mécanisme est également vrai pour la SAM d'HdT qui est utilisée dans le cadre de ce travail de thèse. Afin de confirmer la formation progressive de ponts disulfures sur une surface d'or avec la cinétique d'immersion dans la solution d'HdT, nous avons étudié par AFM le greffage d'AuNPs sur deux surfaces : une dont l'immersion a été de 30 s (voir Figure 37a) et la seconde dont l'immersion a été de 1 min (voir Figure 37 b)). Lorsque le temps d'immersion est de 30 s, la densité d'AuNPs est à $388 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$, proche des $350 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ obtenu avec le nonadithiol. Lorsque le temps d'immersion dans la solution d'HdT est de 1 min, la densité d'AuNPs à la surface chute à $89 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. Donc pour la SAM d'HdT sur or, comme pour la SAM de nonadithiol, les ponts disulfures formés par l'interaction prolongée du substrat dans la solution d'HdT empêche le greffage des AuNPs.

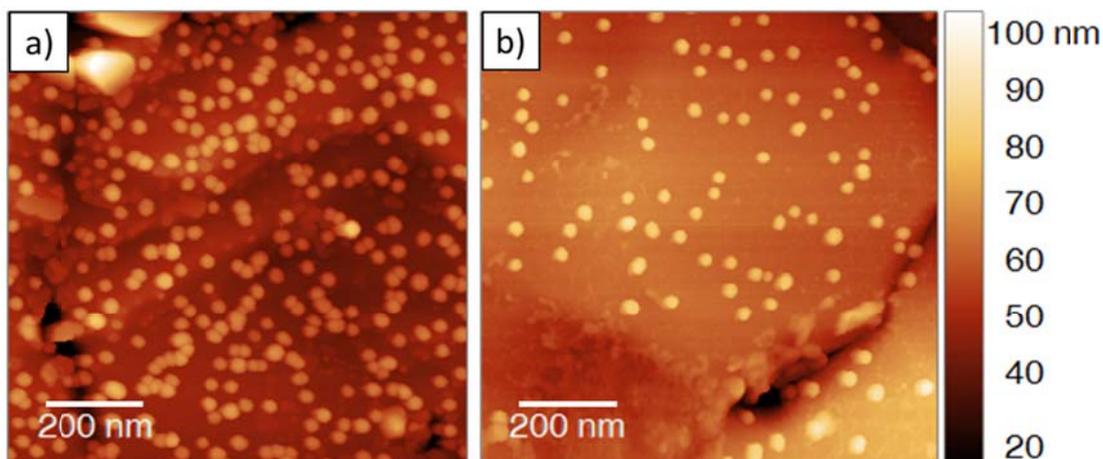


Figure 37 : images AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) d'AuNPs greffées sur or par une SAM d'HdT en fonction du temps d'immersion du substrat d'or dans la solution d'HdT (éthanolique, 1 mM) : a) 30 s et b) 1 min. Les surfaces ont ensuite été immergées dans la même suspension d'AuNPs pendant 45 min.

Le procédé d'immersion de la surface d'or flammée dans une solution éthanolique à 1 mM pendant 30 s est donc celui que nous avons employé durant toute notre étude afin d'obtenir une densité optimale d'AuNPs.

I.4. Analyse AFM-KPFM d'une surface Au-HdT

La surface d'or flammée, nettoyée à l'éthanol ultrapur puis fonctionnalisée par la SAM d'HdT a également été étudiée par AFM-KPFM (voir Figure 38). Entre l'étape 3 de rinçage (voir Figure 31 3)) et l'étape de fonctionnalisation par la SAM d'HdT l'échantillon n'est pas séché : la goutte d'éthanol empêche le contact entre la surface d'or et l'air. Nous pouvons constater sur l'image AFM en Figure 38 a) que la fonctionnalisation ne change pas la morphologie de surface, il y a toujours les facettes bordées de grains. Le cadre noir tracé correspond à l'agrandissement montré en c) qui est une vue 3D avec un éclairage artificiel mettant en évidence la morphologie de surface. Sur cette image nous pouvons observer des marches mesurant entre 1.5 et 3 nm. Ces marches sont présentes sur toutes les facettes. Par comparaison à la taille des AuNPs elles ont une hauteur négligeable et la surface d'or servant de support aux AuNPs peut être considérée plane. Sur l'image en CPD b), nous pouvons constater que la différence de potentiel entre les grains sur les bords et le reste de la surface diminue : le potentiel est globalement plus homogène. Cependant le contraste sur ces bords de facettes rugueux s'est inversé par comparaison à la Figure 31 3) b), et leur travail de sortie est maintenant plus élevé de quelques mV comparé au centre des facettes. Sur la Figure 38 c) l'échelle de couleur appliquée correspond à la cartographie du potentiel de cette image. L'image nous montre que les variations de potentiel mesurées ne sont pas directement corrélées aux variations de topographie ou de cristallinité sur la surface. De plus la résolution spatiale du KPFM ne permet pas de résoudre des différences de potentiel sur des marches de 2 nm. Cette image a été réalisée en atmosphère ambiante, quelques minutes après la fonctionnalisation de la surface. Nous allons voir dans la partie suivante que la surface en atmosphère ambiante va se modifier chimiquement et que cela aura un impact important sur son travail de sortie. Ces modifications peuvent donc être à l'origine des variations de potentiel mesurées sur la Figure 38 b).

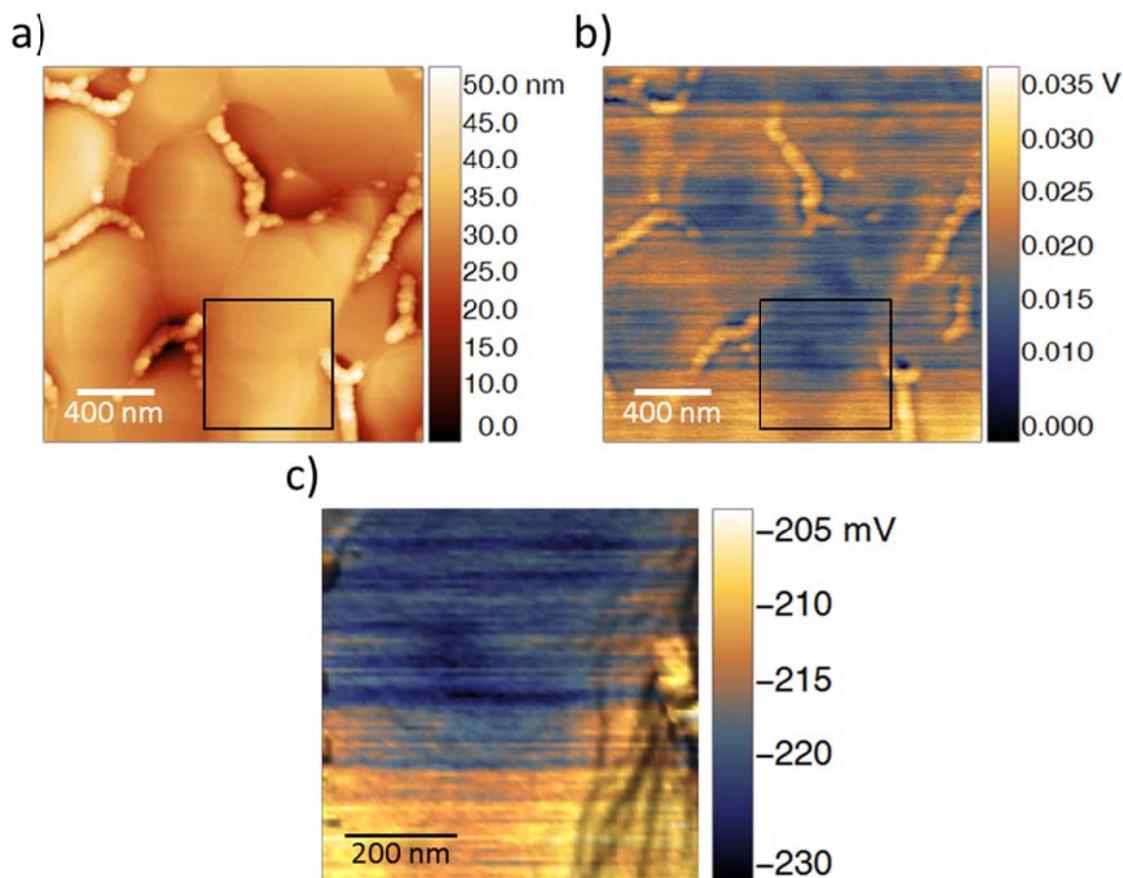


Figure 38 : images AFM-KPFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) d'une surface d'or flammée et fonctionnalisée par une SAM d'hexanedithiol (HdT), en voie liquide (éthanol, 30 s, 1 mM) : a) topographie et b) potentiel de surface.

Toutes les échelles données (en nm et en V) sont en valeurs relatives. Les carrés noirs sur a) et b) correspondent au détail en c) ($700 \times 700 \text{ nm}^2$) de la topographie en 3D : un éclairage supplémentaire est appliqué pour mettre en évidence les marches sur la surface d'or. La couleur correspond à la cartographie du potentiel b) de l'image.

II. Travaux de sortie des surfaces d'or fonctionnalisées

II.1. Méthode de calibration

Les surfaces d'or fonctionnalisées dont nous voulons mesurer le travail de sortie sont uniformes et ne possèdent pas de matériau de référence pour réaliser une mesure différentielle. Afin d'étudier les modifications engendrées par les SAM nous avons mis en place un dispositif permettant de calibrer nos mesures KPFM. Cette calibration consiste à déterminer le travail de sortie de la pointe à l'aide d'un matériau de référence stable. Pour cela nous avons mesuré les potentiels des matériaux Au, Si et Al sur l'échantillon de référence (voir Chapitre 2 :IV.5) en faisant varier l'humidité ambiante. D'une manière générale la calibration en KPFM à l'aide d'un matériau de référence (typiquement highly oriented pyrolytic graphite –HOPG– ou monocristaux métalliques) dans le but de réaliser des mesures précises et exactes de travail de sortie reste actuellement un enjeu majeur [24].

Pour réaliser cette mesure en environnement contrôlé nous avons placé l'AFM dans une enceinte en verre fermée par des joints en polymère (voir Figure 39 a). L'humidité est contrôlée par un flux

d'azote circulant dans l'enceinte (voir Figure 39 b et c) et est mesurée avec un capteur de la marque Sensirion® (voir Figure 39 b). Ce capteur permet de mesurer une humidité comprise entre 0 et 100% avec une précision absolue de 2%. Le temps de réponse du capteur est de 8 secondes. Ce système permet de diminuer l'humidité relative dans l'enceinte en dessous des 3%. Durant les mesures la température mesurée est de 25 ± 1 °C.



Figure 39 : dispositif de mesure AFM-KPFM en environnement contrôlé : a) enceinte en verre (délimitée par les pointillés noirs), b) capteur d'humidité, c) et d), respectivement entrée et sortie d'azote.

À partir de l'image KPFM le potentiel V_{DC} est mesuré sur le matériau en fonction du temps, comme sur la Figure 40. La mesure se fait de la façon suivante. Le KPFM enregistre l'image du potentiel en continu, ligne par ligne. La vitesse de scan détermine un enregistrement d'une ligne toutes les 8 s environ. Ainsi, en scannant sur un même matériau nous obtenons le potentiel correspondant au matériau en fonction du temps. Un profil du potentiel moyenné sur 50 points, avec ici un point tous les $4.9 \mu\text{m}$, est tracé dans le sens du scan (voir Figure 40 a)). À partir de la fréquence d'échantillonnage du KPFM le potentiel est tracé en fonction du temps comme sur la Figure 40 b)). Comme l'humidité est contrôlée et mesurée en temps réel nous avons mesuré en fonction du temps et de l'humidité le potentiel sur les trois matériaux.

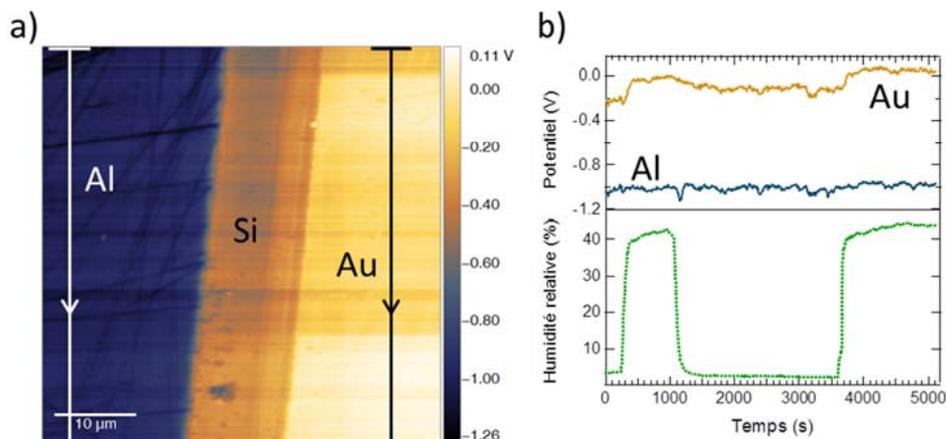


Figure 40 : a) image KPFM ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$, 512 pts, 0.2 Hz) de l'échantillon de référence. Deux profils moyennés sur 50 points ($4.9 \mu\text{m}$) sont tracés sur la zone Al et la zone Au dans le sens du scan. b) profils tracés sur la partie Al et Au en fonction du temps, avec 1 point de mesure toutes les dix secondes. L'humidité relative correspondant aux potentiels est tracée en parallèle (pointillés verts).

La Figure 41 montre les potentiels mesurés sur les trois surfaces ainsi que l'humidité (pointillés verts) en fonction du temps. La surface a été nettoyée à l'éthanol ultrapur avant la mesure. Un flux d'azote est tout d'abord injecté durant environ 2 h ce qui a pour effet de diminuer l'humidité à 3%. Dans le même temps le travail de sortie de l'or diminue de -0.13 à -0.21 V tandis que celui du silicium augmente de -0.56 à -0.50 V. Le potentiel mesuré sur l'aluminium est davantage stable à -1.05 V. Puis un cycle comprenant une remise à l'air rapide à 7000 s, une seconde purge à l'azote à 8000 s, et une seconde remise à l'air à 10200 s est effectué. Bien que tout le système de mesure soit pleinement en contact avec l'air ambiant dès les premières minutes de remise à l'air, l'humidité met plus de 1000 s à se stabiliser complètement. Cependant nous pouvons observer que lors des deux remises à l'air, le potentiel mesuré sur l'or augmente d'environ 0.2 V. Pour le silicium la variation de potentiel ne semble pas suivre strictement les variations d'humidité mais plutôt une tendance générale : sur 2h le potentiel augmente de -0.58 à -0.39 V. Par la suite nous n'allons pas tenir compte de cette surface de silicium dans notre analyse car d'une part nous n'avons pas d'information sur le dopage et d'autre part car une couche d'accroche pour l'or, d'une largeur variable, vient altérer la mesure du travail de sortie du silicium. Enfin l'aluminium a un comportement différent des deux autres surfaces : le potentiel reste stable et n'est pas affecté par les remises à l'air successives. Durant les différents cycles de modification de l'environnement chimique la valeur efficace du potentiel mesuré sur la surface d'aluminium est $V_{Al}^{RMS} = 1.02 \pm 0.03 \text{ V}$.

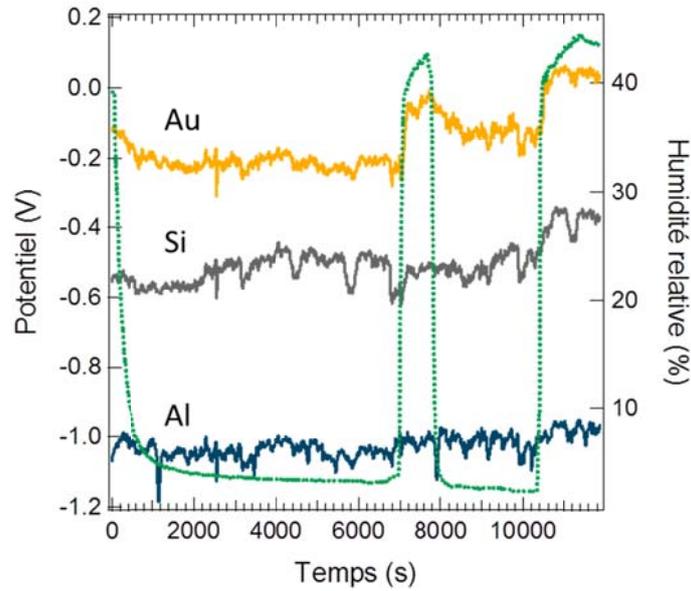


Figure 41 : potentiels mesurés sur les surfaces d’or (trait plein orange), de silicium (trait plein gris) et d’aluminium (trait plein bleu) en fonction du temps. Ces variations sont mises en parallèle de l’humidité relative (pointillées verts) sur l’échelle de droite.

Comme l’aluminium est le matériau qui est le moins sensible aux variations d’humidité, c’est son potentiel qui va être utilisé pour calibrer le travail de sortie de la pointe. Pour cela nous allons utiliser la relation (16) du chapitre 2 :

$$\Phi_{\text{pointe}} = \Phi_{\text{échantillon}} - |e| \cdot V_{DC} \quad (22)$$

Comme nous l’avons vu dans le chapitre précédent la pointe est faite d’un alliage de PtIr. Généralement les travaux de sortie du platine et de l’iridium valent respectivement 5.12-5.93 eV et 5.00-5.67 eV [25]. Sur des pointes KPFM similaires à celles que nous utilisons, des mesures par la technique de Kelvin sur des électrodes de platine de référence donne un travail de sortie de l’alliage compris entre 5.0 et 5.2 eV. Ici la couche d’aluminium exposée à l’air est naturellement oxydée (oxyde natif). Le travail de sortie de la couche d’alumine, $\Phi_{\text{échantillon}}$, n’a pas pu être mesuré expérimentalement. Nous avons aussi vu précédemment que la valeur de Φ_{Al} peut-être comprise entre 3.55 eV [26] et 3.9 eV [27], [28], ce qui donnerait respectivement un travail de sortie de la pointe compris entre 4.55 eV et 4.95 eV. Dans notre étude nous allons prendre la valeur $\Phi_{\text{pointe}} = 4.55$ eV, extraite avec $\Phi_{Al} = 3.55$ eV, mesuré par photoémission sur une surface d’aluminium exposée à l’air. Cette valeur est inférieure aux 5 eV de référence mais paraît plausible dans un contexte où nous observons que les travaux de sortie de référence des matériaux sont altérés par le contact avec l’atmosphère ambiante (humidité, polluants, reconstruction de surface).

II.2. Évolution du potentiel de surface mesuré sur une surface d'or fonctionnalisée en fonction du temps

Dans notre étude, afin de modifier chimiquement le travail de sortie de l'or nous avons employé quatre molécules : le 8-amino-1-octanethiol (AOT), le dodécane-thiol (DDT), le 16-mercaptohexadecanoic acid (MHDA) et l'hexanedithiol (HdT) dont les structures sont présentées en Figure 42. Généralement les SAM sur des surfaces métalliques déposées en solution sont préparées dans de l'éthanol avec une concentration de 1 à 10 mM pendant plus de 12 h à température ambiante [9]. C'est un solvant qui est largement utilisé dans la littérature et qui donne une bonne organisation et une bonne reproductibilité des SAM. Pour les trois molécules, AOT, MHDA et DDT les concentrations utilisées sont de 10 mM dans une solution d'éthanol ultrapur avec des durées d'immersion de 1 h 30 min à 4 °C. Les paramètres expérimentaux pour la SAM d'HdT sont ceux discutés précédemment : 30 s d'immersion dans une solution à 1 mM à 4 °C.

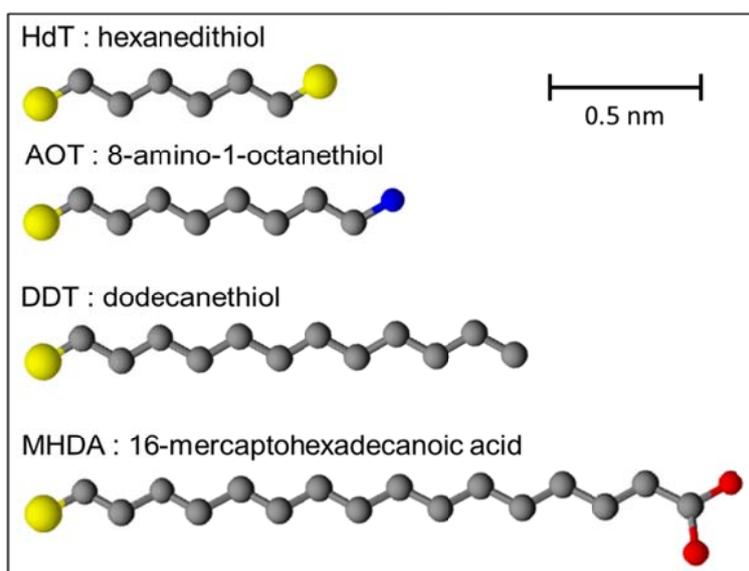


Figure 42 : structure chimique des quatre molécules utilisées pour fonctionnaliser les surfaces d'or : hexanedithiol (HdT), 8-amino-1-octanethiol (AOT), dodécane-thiol (DDT) et 16-mercaptohexadecanoic-acid (MHDA). Les atomes de soufre sont en jaune, de carbone en noir, d'azote en bleu et d'oxygène en rouge. Les hydrogènes ne sont pas montrés.

Le travail de sortie de ces surfaces a ensuite été mesuré en KPFM, en environnement contrôlé, immédiatement après rinçage à l'éthanol et séchage à l'azote. Ces mesures vont nous permettre de mesurer l'effet de l'humidité environnante et également de mesurer l'évolution du travail de sortie de l'échantillon dans le temps, après calibration. Une mesure sur la surface d'or fonctionnalisée par l'HdT est présentée en Figure 43. La partie a) correspond aux quatre premières heures de mesures après préparation de la surface et la partie b) à une durée de 3 h de mesure, 24 h après la partie a). Le potentiel est tracé en gris sur l'échelle de gauche et l'humidité relative dans l'enceinte en pointillés verts sur l'échelle de droite. Lorsque la surface vient d'être préparée, sur la Figure 43 a), le potentiel mesuré est de -0.3 V. Puis à partir de 7 min l'humidité est abaissée à 3% en faisant passer le flux d'azote. Ce flux est ensuite coupé à 1000 s, ce qui a pour effet de faire remonter l'humidité à 10% en 17 min (1000 s). Pendant cette durée de temps le potentiel est globalement stable à -0.26 V. Puis, lorsqu'une entrée d'air rapide est effectuée à 4000 s, le potentiel augmente et atteint la valeur

de -0.15 V. Ensuite, à partir de 8000 s, en présence d'azote et d'une faible humidité, le potentiel redevient stable. Il va augmenter à nouveau lors de la seconde entrée d'air à 14000 s. Sur cette surface, les entrées d'air rapides ont donc pour effet d'augmenter le potentiel mesuré, et donc d'augmenter le travail de sortie de la surface. De plus abaisser l'humidité n'a pas un effet réversible. La surface d'or modifiée par l'HdT en solution éthanolique semble donc suivre la tendance suivante : la surface est modifiée lorsqu'elle est exposée à l'air ambiant tel que son travail de sortie augmente. Cette tendance est confirmée par la Figure 43 b) où la surface a été exposée à l'air ambiant pendant 24 h. Le travail de sortie a augmenté davantage à 0.06 V et les entrées d'air rapide ont moins d'effet sur le potentiel mesuré. La surface semble se stabiliser autour de 0.08 V. Nous pouvons remarquer que les 5 premières minutes le potentiel commence à augmenter avec une vitesse de $5.8 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette vitesse, lors des remises à l'air suivantes, est plus proche de $2 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$. Donc, si lorsque la surface se stabilise en augmentant son travail de sortie, alors en condition normale d'humidité (environ 40%), cette stabilité est atteinte en environ 1 h.

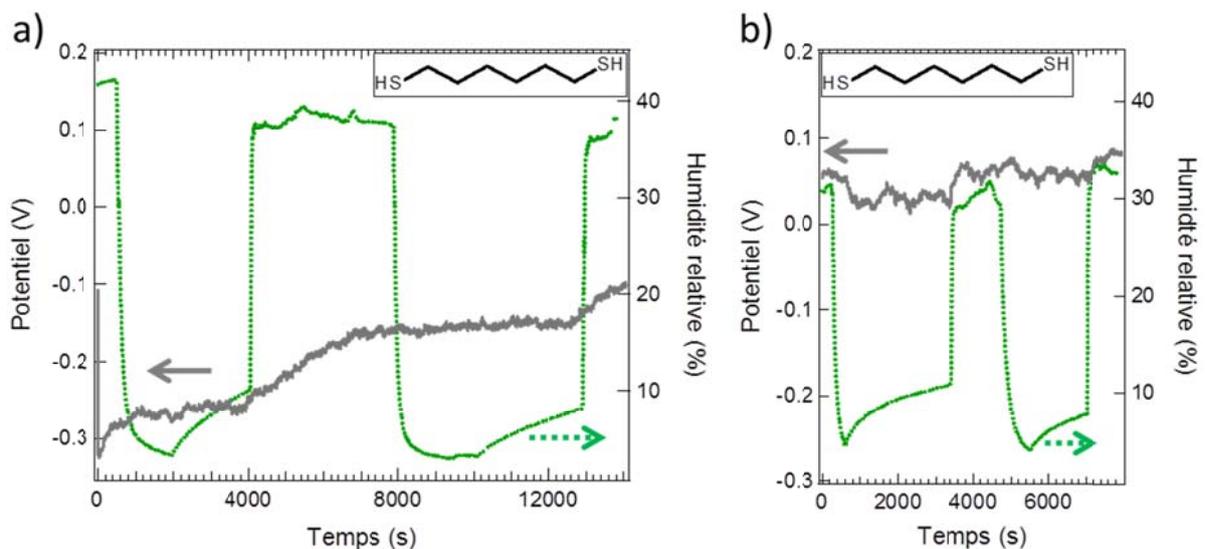


Figure 43 : mesures KPFM du potentiel de surface (trait plein gris, échelle de gauche) sur un échantillon d'or modifié par une SAM d'HdT en fonction du temps et à deux moments différents : a) 3 minutes après préparation et b) mesure après 24 h, l'échantillon est laissé à l'air ambiant. Ces mesures sont mises en parallèle de l'humidité mesurée dans l'enceinte (pointillés verts, échelle de droite). La structure de la molécule d'HdT est donnée en insert.

Un autre exemple de mesure concernant la surface d'or modifiée par le MHDA est donné en Figure 44. De même que pour la surface d'or modifiée par l'HdT, le potentiel suit une évolution monotone dans le temps et augmente à mesure qu'il est exposé à l'air ambiant. Cependant cette surface est davantage réactive à l'humidité. Sur la Figure 44 a) lors d'une entrée d'air comme à 4000 s, le potentiel augmente également de 0.1 V. Mais, contrairement à la surface modifiée par l'HdT, lorsque l'humidité chute brutalement à 3 % après 6000 s le potentiel chute également de 0.05 V. De même lorsque l'humidité varie entre 4000 et 6000 s le potentiel suit ces variations. Après 24 h la surface s'est stabilisée à un potentiel plus élevé mais réagit toujours aux variations d'humidité comme entre 7000 et 9000 s. Ces mesures nous indiquent que la surface d'or modifiée par le MHDA réagit aux variations d'humidité par des variations de travail de sortie mais que le phénomène n'est pas

complètement réversible : comme pour la surface d'or modifiée par l'HdT la surface laissée à l'air se stabilise et son travail de sortie augmente.

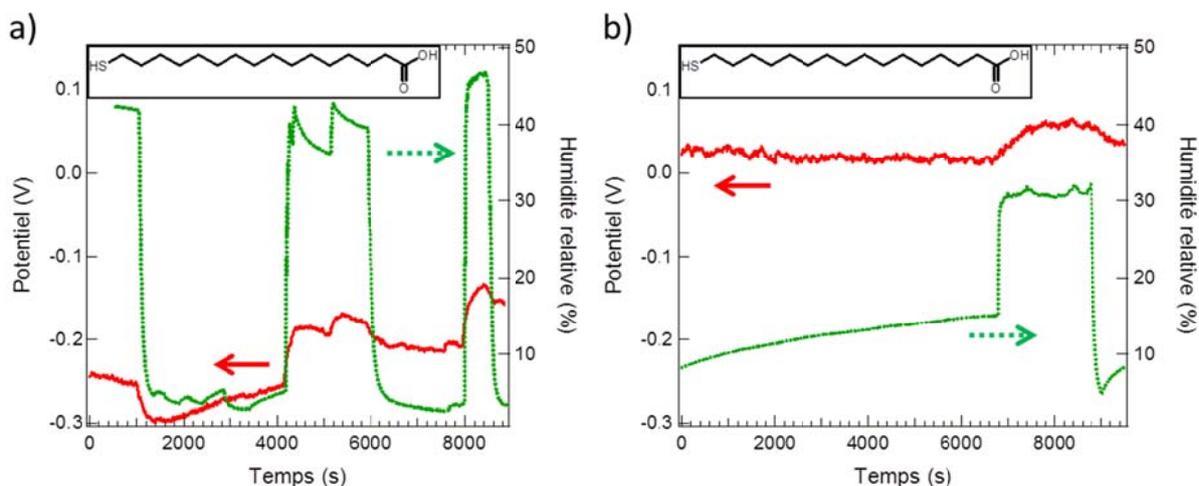


Figure 44 : mesures KPFM du potentiel de surface (trait plein rouge, échelle de gauche) sur un échantillon d'or modifié par une SAM de MHDA en fonction du temps et à deux moment différent : a) 3 minutes après préparation et b) mesure après 24 h, l'échantillon est laissé à l'air ambiant. Ces mesures sont mises en parallèle de l'humidité mesurée dans l'enceinte (pointillés verts, échelle de droite). La structure de la molécule de MHDA est donnée en insert.

Concernant la surface d'or modifiée par le DDT, c'est celle dont le potentiel est le plus stable dans le temps autour de -0.65 V. L'évolution du potentiel en fonction du temps et de l'humidité est donnée en Figure 45.

Ce type de mesures de l'évolution du potentiel d'une surface d'or fonctionnalisée en fonction de l'humidité a aussi été fait sur les surfaces modifiées par les molécules d'AOT et sur la surface d'or évaporée nettoyée à l'éthanol ultrapur. Dans le cas de la fonctionnalisation par la molécule AOT l'évolution du potentiel sur 24 h est la plus importante avec une augmentation du potentiel de 500 mV. De façon similaire à la molécule de MHDA, le potentiel mesuré sur la surface modifiée par l'AOT diminue lorsque l'humidité diminue mais cet effet devient de moins en moins sensible avec le vieillissement de l'échantillon. Enfin la surface d'or évaporé non fonctionnalisée présente aussi une évolution du potentiel avec une augmentation de 0.15 V sur 24h et passe de -0.05 V à 0.1 V. L'évolution en fonction des cycles de contrôle d'humidité n'est pas très marquée.

Ces mesures permettent de conclure sur la valeur du potentiel des surfaces d'or fonctionnalisées. En particulier nous pouvons considérer qu'une valeur stable est atteinte après 24 h sous atmosphère ambiante.

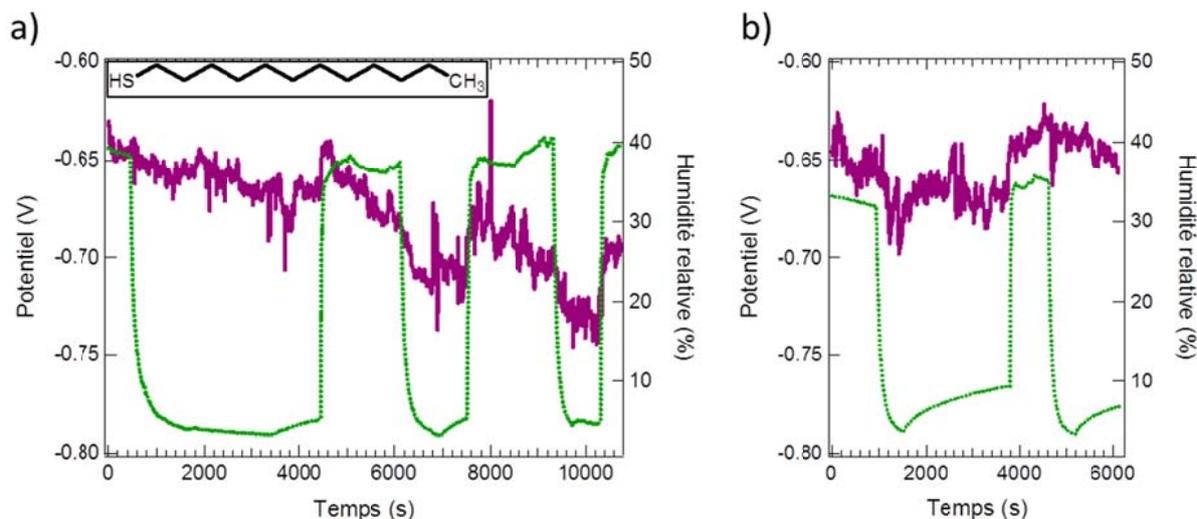


Figure 45 : mesures KPFM du potentiel de surface (trait plein violet, échelle de gauche) sur un échantillon d'or modifié par une SAM de DDT en fonction du temps et à deux moment différent : a) 3 minutes après préparation et b) mesure après 24 h, l'échantillon est laissé à l'air ambiant. Ces mesures sont mises en parallèle de l'humidité mesurée dans l'enceinte (pointillés verts, échelle de droite). La structure de la molécule de DDT est donnée en insert en a).

II.3. Mesures KPFM du travail de sortie des surfaces d'or fonctionnalisées

À partir de tous les potentiels de surface mesurés, il est possible à l'aide d'une calibration appropriée de déterminer le travail de sortie des surfaces en fonction du vieillissement de l'échantillon. Le travail de sortie de la pointe a donc été calibré avec la méthode décrite précédemment (voir II.1), pour chaque surface. Pour cela le potentiel sur la surface d'aluminium est mesuré après la mesure sur la surface d'or fonctionnalisée pour ainsi déterminer les modifications de travail de sortie engendrées par des interactions entre la pointe et la surface. Sachant que $\Phi_{Al} = 3.55$ eV on en déduit le travail de sortie de la pointe, Φ_{pointe} . Le Tableau 5 résume la calibration du travail de sortie de la pointe après 2 h de mesure sur les surfaces. En moyenne le travail de sortie de la pointe est proche des 4.6 eV mesurés précédemment. Pour deux surfaces le travail de sortie de la pointe est plus faible et vaut environ 4.4 eV. Lors des mesures sur les surfaces fonctionnalisées après plus de 24 h en contact avec l'air ambiant (Figure 43 b) et Figure 44 b)), le travail de sortie de la pointe est stable à 4.7 eV.

Tableau 5 : valeurs des travaux de sortie de la pointe, Φ_{pointe} , utilisés pour calibrer les travaux de sortie des cinq surfaces d'or analysées ici (or évaporé, or fonctionnalisé avec HdT, MHDA, AOT et DDT). Après 24 h de mesure le travail de sortie de la pointe est stable à 4.70 eV. $V_{DC,Al}$ est le potentiel mesuré sur la surface d'aluminium.

	$V_{DC,Al}$ (V)	Φ_{pointe} (eV)
Au-évap	-1.21	4.76
Au-HdT	-0.84	4.39
Au-MHDA	-1.13	4.68
Au-AOT	-1.14	4.67
Au-DDT	-0.85	4.40

La Figure 46 présente les travaux de sortie des quatre surfaces d'or fonctionnalisées et de la surface d'or évaporé après calibration. Ces valeurs de travaux de sortie ont été calculées avec les potentiels V_{DC} des images KPFM, comme sur la Figure 40. Les images ont été réalisées avec une fréquence de 0.3 Hz et une résolution de 512 points pour une durée totale d'image d'environ 1h (le double passage du KPFM multiplie par deux le temps nécessaire). Le potentiel de surface a été mesuré dans trois cas :

- Étape I : effectuée 2 min après préparation de la SAM. Quelques minutes après le début de l'image l'humidité est abaissée à 3 %.
- Étape II : effectuée 2 h après préparation de la SAM. Après l'étape I, un cycle comprenant une heure de remise à l'air puis sous azote est effectué. Un second cycle est réalisé durant l'étape II.
- Étape III : effectuée plus de 24 h après la mesure II. Les échantillons sont laissés sous air. Deux cycles sont réalisés pour cette étape.
- En IV les valeurs présentées sont les résultats des mesures UPS sur des surfaces identiques. Elles seront discutées dans la prochaine partie (voir III.2)

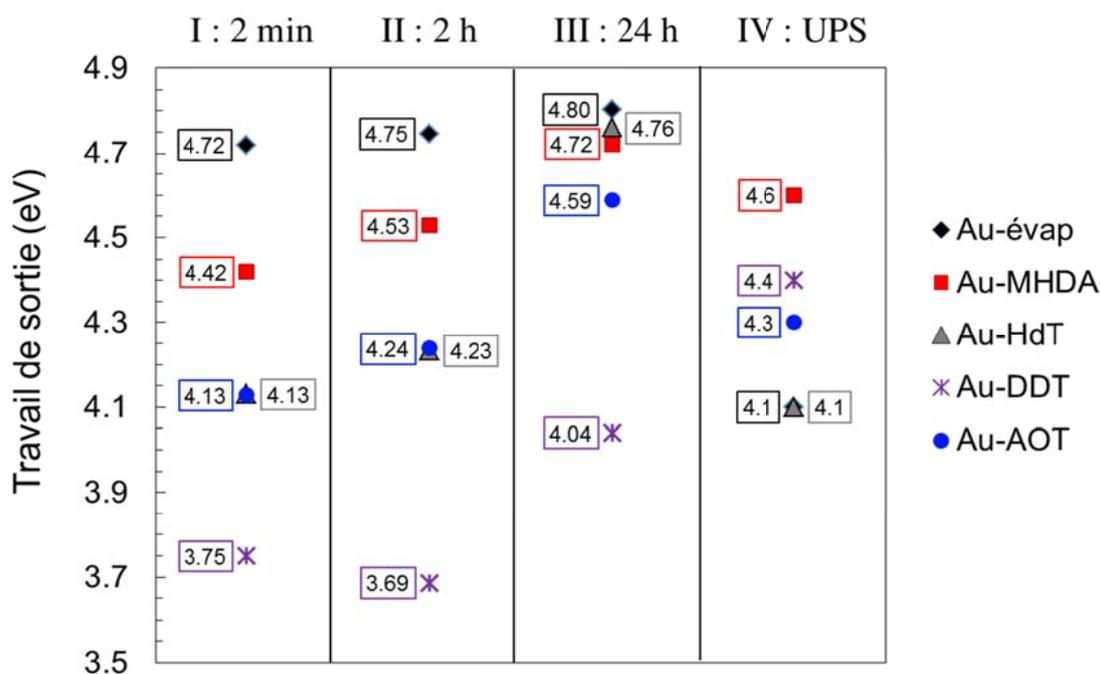


Figure 46 : travaux de sorties sur la surface d'or évaporé et les surfaces d'or modifiées par les SAM d'HdT, de MHDA, d'AOT et de DDT en fonction du temps. Les mesures I ont été faites juste après fonctionnalisation et les mesures II après 2 h de cycles successifs de mise sous azote et de mises à l'air. Les mesures III ont été obtenues après 24 h à l'air. Les mesures IV sont les mesures UPS réalisées sur des surfaces d'or identiques. Les valeurs de travaux de sortie sont déterminées après calibration de la pointe

Les valeurs données dans la Figure 46 sont des moyennes réalisées entre 10 et 30% d'humidité, donnant ainsi une estimation du travail de sortie en fonction des étapes de vieillissement de l'échantillon.

III. Discussion

III.1. Analyse des travaux de sortie des surfaces d'or

Dans cette partie nous allons discuter en détail les travaux de sortie mesurés sur les cinq surfaces Au-éaporé et Au+SAM (MHDA, HdT, DDT et AOT) dont les valeurs sont représentées sur la Figure 46. Comme nous l'avons vu précédemment (voir chapitre 1) la modification de travail de sortie d'une surface métallique par une SAM est gouvernée par les dipôles moléculaires. Les travaux de sortie des surfaces d'or modifiées par les SAM vont donc être analysés en termes de dipôles moléculaires induits et par rapport aux valeurs que l'on peut trouver dans la littérature existante. L'effet du vieillissement des SAM sur le travail de sortie est également discuté.

Au-éaporé

Immédiatement après préparation, la mesure I nous indique que le travail de sortie de la surface d'or éaporé vaut 4.72 eV. Comme cela avait été montré précédemment sur les potentiels, le travail de sortie de la surface d'or augmente de plus de 0.08 eV avec les mises à l'air successives, pour atteindre la valeur de 4.80 eV après plus de 24 h en contact avec l'air. Cette tendance est en accord avec les expériences réalisées par Zehner *et al.* sur des surfaces d'or où la mise à l'air ambiant induisait une augmentation du travail de sortie de 0.3 eV [29]. L'écart entre la variation de travail de sortie avec la remise à l'air que nous mesurons, et celle trouvée dans cette article provient très probablement des méthodes de préparation des surfaces d'or employées : de l'or éaporé sur silicium avec deux traitements chimiques et électrochimiques dans leur cas, et une évaporation sur verre avec nettoyage à l'éthanol ultrapur dans notre cas. Enfin notons que les valeurs absolues de travail de sortie que nous mesurons sont en accord avec celles données par Kahn sur de l'or polycristallin exposé à l'air (4.4 à 4.7 eV) [30].

Au-HdT

La surface d'or fonctionnalisée par l'HdT a un travail de sortie égal à 4.13 eV soit une diminution de 0.59 eV par rapport à la surface d'or éaporé. Après 2 h de mesure comprenant deux cycles successifs de remise sous air et sous azote le travail de sortie augmente de 0.10 eV. Ensuite, après 24 h à l'air le travail de sortie augmente de 0.53 eV. A ce moment-là, le travail de sortie de la surface d'or modifiée par HdT puis par le contact avec l'air a un travail de sortie très proche de celui de la surface d'or nue. La surface d'or modifiée par HdT réagit donc beaucoup plus fortement au contact avec l'air que la surface d'or nue. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer cette augmentation du travail de sortie. Il peut y avoir tout d'abord l'adsorption de molécules d'eau à la surface : ces molécules sont polaires et sont en mesure de modifier le dipôle de surface apparent. L'augmentation du travail de sortie peut également s'expliquer par les réactions d'oxydation ayant lieu sur la surface d'or (ces réactions ont été décrites précédemment dans la partie I.3) : la formation des ponts disulfures peut alors modifier la répartition des charges en surface et donc les dipôles. Enfin l'adsorption de contaminations (molécules organiques) à la surface ne peut jamais être complètement exclue.

Au-MHDA

Pour la surface d'or fonctionnalisée avec le MHDA le travail de sortie en I, immédiatement après fonctionnalisation, est abaissé de -0.30 eV par rapport à celui de la surface d'or évaporé et vaut 4.42 eV. Ce résultat peut sembler surprenant si l'on se réfère à l'article de S.-H. Lee *et al.* montrant une augmentation du travail de sortie de l'or de 0.73 eV avec la même molécule de MHDA [31]. Dans cet article les auteurs expliquent leur résultat par le caractère accepteur d'électrons (plus électronégatif) de la terminaison COOH. Le dipôle de surface total que forme la SAM pointe alors vers l'or et augmente ainsi le travail de sortie de la surface d'or modifiée par la SAM.

Cependant le seul caractère accepteur d'électrons de la terminaison ne suffit pas à déterminer le sens du dipôle d'une SAM de molécules carboxy-thiol. Par exemple des calculs DFT (GGA avec PBE, code Quickstep) ont montrés que la valeur du travail de sortie d'une surface d'or Au(111) modifiée par une SAM de molécules type carboxy-thiol varie en fonction de la longueur de la chaîne [32] : $\Delta\phi(\text{SC}_{11}\text{H}_{22}\text{COOH}) = -0.98$ eV, $\Delta\phi(\text{SC}_{16}\text{H}_{22}\text{COOH}) = 1.05$ eV et $\Delta\phi(\text{SC}_{20}\text{H}_{30}\text{COOH}) = 1.68$ eV. Ces valeurs et la valeur de notre mesure sont résumées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : valeur du décalage (en eV) du travail de sortie d'une surface d'or par l'ajout d'une SAM de molécules $\text{SC}_n\text{H}_{2n}\text{-COOH}$ (n=11, 15, 16 et 20).

$\text{SC}_n\text{H}_{2n}\text{-COOH}$	$\Delta\phi$ (eV)	Technique et référence
n=11	-0.98	DFT [32]
n=15	-0.30	KPFM (notre mesure)
n=16	1.05	DFT [32]
n=20	1.68	DFT [32]

En fait, le travail de sortie total de la SAM résulte d'un effet de couplage entre les moments dipolaires de la tête (formant une liaison avec le substrat) et de la fonction chimique. Dans leur étude M. L. Sushko *et al.* ont montré qu'en augmentant la taille de la chaîne l'interaction entre le dipôle de la fonction COOH et celui de la tête thiolée diminue [32]. Cela crée ainsi une dépolarisation de la SAM : chaque groupement chimique agit indépendamment et n'est plus influencé par l'autre (voir Figure 47). Dans le cas de la SAM de molécules COOH, comme la fonction COOH possède un moment dipolaire plus fort que celui de la tête, il en résulte qu'en augmentant la taille de la chaîne, le moment dipolaire total change de signe et donc dans le travail de sortie de la surface modifiée par la SAM aussi.

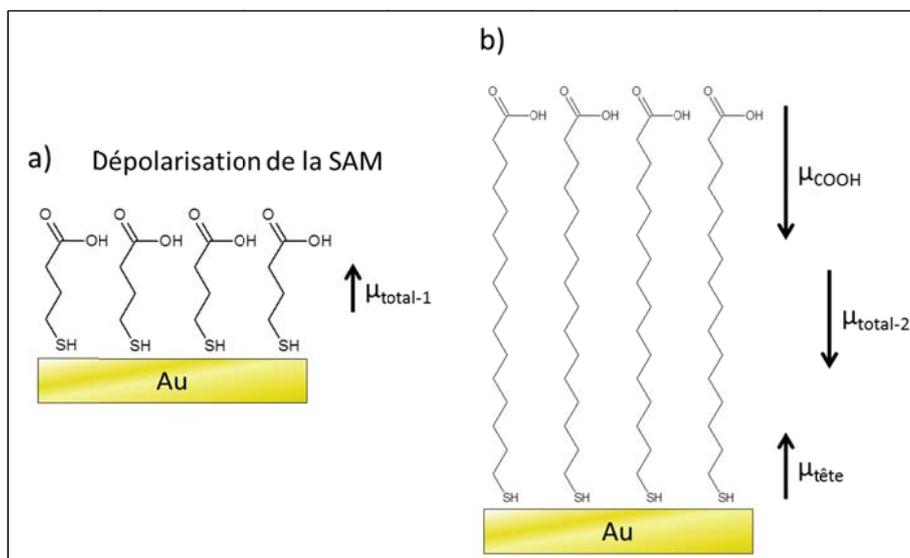


Figure 47 : sens du dipôle de surface sur une SAM avec une fonction COOH : a) pour une chaîne courte (C4) où l'effet dépolarisant de la SAM est important et b) pour une chaîne longue (C16) où l'effet du dipôle de la fonction COOH est dominant.

Dans nos mesures expérimentales la différence de travail de sortie mesurée avec une chaîne longue ($n=15$) est de -0.30 eV. Cela suggère que l'effet de la longueur de chaîne n'intervient pas (ou peu) sur nos surfaces. Nous pouvons supposer que les molécules ne sont donc pas hérissées sur la surface, mais repliées de telle sorte que l'effet de dépolarisation entre le groupe de tête et la fonction chimique est toujours effectif, comme sur des molécules à petites chaînes. Dans notre système expérimental tout indique donc que le moment dipolaire total de la SAM pointe hors de la surface et que le travail de sortie de la surface d'or s'en trouve abaissé.

Pour les étapes de mesures II et III, de façon analogue à la surface d'or évaporée, le travail de sortie augmente avec la mise en contact avec l'air et vaut 4.72 eV après plus de 24 h.

Au-DDT

Pour la surface fonctionnalisée par le DDT le travail de sortie de l'or est décalé de -0.97 eV et vaut 3.75 eV. Cette valeur est en accord avec les valeurs de la littérature sur les alkanethiols, de mesures expérimentales [29], [33], [34], [35] et de modélisation [32], [36], où la diminution du travail de sortie est de l'ordre de 1 eV. L'ensemble de ces valeurs sont résumées dans le Tableau 7. La diminution du travail de sortie par la SAM d'alkanethiol confirme que le dipôle de surface est orienté hors de la surface (voir Figure 48).

Tableau 7 : valeur du décalage (en eV) du travail de sortie d'une surface d'or par l'ajout d'une SAM de molécules SC_nH_{2n+1} .

SC_nH_{2n+1}	$\Delta\phi$ (eV)	Technique et références
n=1	-1.2	Photoémission [34]
n=1	-1.44	DFT [36]
n=2	-1.32	DFT [36]
n=3	-1.0	Photoémission [34]
n=3	-1.01	Photoémission [35]
n=3	-0.8	Kelvin Probe [33]
n=8	-1.17	Photoémission [35]
n=10	-1.27	Photoémission [35]
n=12	-1.12	DFT [32]
n=12	-0.97	KPFM (nos mesures)
n=16	-1.4	Photoémission [34]
n=16	-1.35	Photoémission [35]
n=16	-0.294	Kelvin Probe [29]
n=18	-1.28	Photoémission [35]

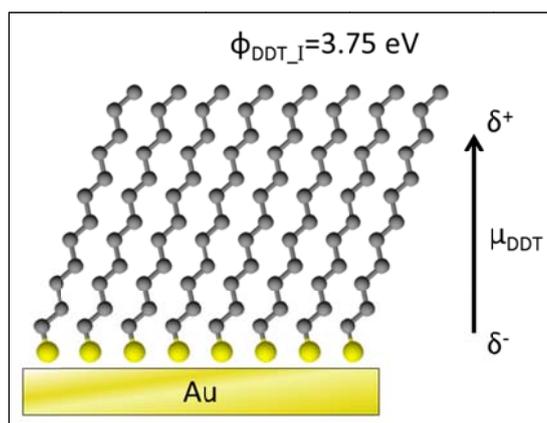


Figure 48 : SAM de DDT sur Au, sens du dipôle de surface μ_{DDT} et travail de sortie immédiatement après fonctionnalisation $\Phi_{DDT_I} = 3.75$ eV.

Après les premiers cycles de remise à l'air nous pouvons observer une légère baisse du travail de sortie à 3.69 eV mais après 24 h en contact avec l'air il augmente également à 4.04 eV.

Au-AOT

Pour la surface d'or fonctionnalisée avec l'AOT le travail de sortie est également plus faible que la surface d'or évaporé et vaut 4.13 eV, soit une diminution de -0.59 eV. Même s'il existe des mesures qui ont montré que la SAM d'amino-thiol sur or augmentait légèrement le travail de sortie de l'or [31], d'autres études de modélisation théoriques ont montré l'effet inverse, similaire à celui montré par nos mesures [37]. Ceci est cohérent avec le caractère accepteur d'électron de la terminaison amine produisant un dipôle de surface pointant hors de la surface et ayant pour effet de diminuer le travail de sortie de la surface.

L'effet de la SAM d'AOT sur le travail de sortie de la surface d'or est très similaire à celui sur la SAM d'HdT. C'est également le cas après 2h de mesure où le travail de sortie augmente de 0.11 eV. Après 24 h à l'air le travail de sortie augmente davantage de 0.46 eV.

III.2. Comparaison des mesures KPFM avec les mesures UPS

Des mesures de spectroscopie de photoémission UV ont été réalisées sur des surfaces d'or préparées de façon identique. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Aude Demessence et Luis Cardenas du laboratoire IRCELYON et sont présentées en IV sur la Figure 46. Les valeurs données pour les SAM de MHDA, 4.6 eV, et d'AOT, 4.3 eV, sont en accord avec les mesures KPFM et indiquent que le processus de vieillissement des surfaces a été entamé. Ce constat est cohérent avec le fait que les mesures UPS n'ont pas été faites consécutivement à la préparation des échantillons, mais que ceux-ci ont été stockés sous azote puis sous vide avant la mesure, conservant ainsi le plus possible les propriétés initiales de travail de sortie mais avec un léger vieillissement. Le travail de sortie de la surface HdT est également très proche de celui mesuré en KPFM avec une valeur de 4.1 eV. Pour la surface d'or fonctionnalisée par la molécule de DDT le travail de sortie mesuré en UPS vaut 4.4 eV soit 0.4 eV de plus que la mesure en KPFM. Cela peut correspondre également au cas où la modification de surface par contact avec l'air a été engagée.

En revanche le travail de sortie mesuré par UPS sur la surface d'or évaporé (4.1 eV) est beaucoup plus faible que celui mesuré par KPFM. Une hypothèse quant à cette diminution du travail de sortie entre une mesure sous air et une mesure sous ultravide peut se situer dans la désorption ou la réorganisation des molécules d'eau sur la surface d'or nue, provoquant ainsi une réorganisation des dipôles de surface et donc une modification du travail de sortie. L'autre origine de cette modification de travail de sortie reste la contamination extérieure. Des mesures supplémentaires de spectroscopie de photoémission X (XPS) (spectres non montrés) ont été faites sur ces surfaces et révèlent la présence non négligeable de liaisons Au-C sur la surface. Ces liaisons peuvent créer des transferts électroniques et modifier ainsi le travail de sortie.

III.3. Confirmation des mesures avec un échantillon bi-fonctionnalisé

Les mesures KPFM précédentes montrent que les SAM modifient fortement le travail de sortie de l'or. Elles montrent aussi que le vieillissement a un fort impact sur ces valeurs.

Considérons le cas de deux SAM jointives d'HdT et de MHDA comme schématisé sur la Figure 49 a). Si les deux surfaces ont été préparées en même temps, dans le cas I l'écart de travail de sortie entre les deux surfaces serait de +0.29 eV alors que dans le cas III il serait de -0.04 eV. Qu'en est-il du cas où les deux vieillissements ne sont pas identiques ? Sur le schéma en Figure 49 a) les deux surfaces n'ont pas subi le même temps de vieillissement et sont étudiées simultanément : la SAM d'HdT est restée sous air 2 h, avec une humidité ambiante de 40%, alors la SAM de MHDA est fraîche (mesure quelques minutes après fonctionnalisation, cas I).

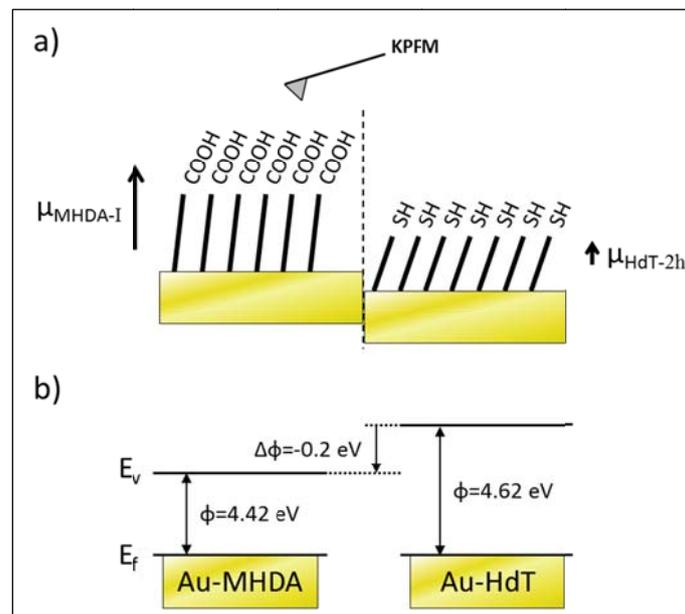


Figure 49 : a) schéma de l'échantillon bi-fonctionnalisé à gauche la surface d'or fonctionnalisée par MHDA et à droite la surface d'or fonctionnalisée par HdT b) diagrammes énergétiques correspondant avec E_f le niveau de Fermi, E_v le niveau du vide et Φ le travail de sortie.

La Figure 50 montre la mesure AFM-KPFM de cet échantillon bi-fonctionnalisé. Techniquement les deux surfaces proviennent du même substrat d'or sur verre, flammé, qui a été séparé en deux parties. Elles ont ensuite été recollées et contactées sur le même support métallique. Pour ce type de collage la frontière les séparant ne dépasse pas 40 μm et la hauteur de marche entre les deux surfaces est inférieure à 5 μm . Cette technique permet une lecture immédiate de la différence de travail de sortie effectif entre les deux surfaces mais reste difficile à mettre en place.

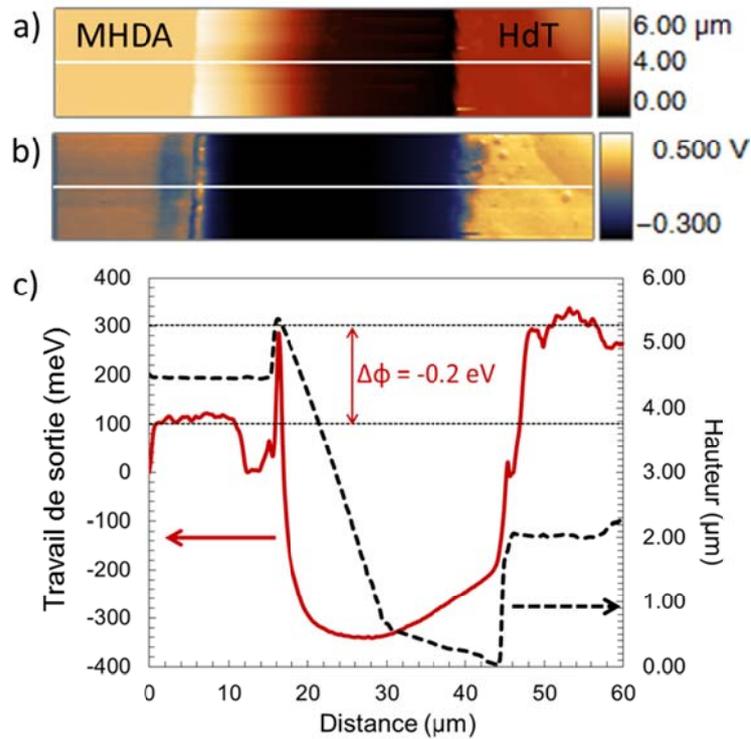


Figure 50 : images AFM-KPFM ($10 \times 60 \mu\text{m}^2$) de deux surfaces d'or flammées fonctionnalisées, par MHDA (à gauche) et par HdT (à droite) : a) topographie b) potentiel c) profils correspondant du potentiel (trait plein rouge) et de la topographie (pointillés noirs).

Sur la Figure 50 a) et b) la surface de droite est celle fonctionnalisée par la SAM d'HdT et la surface de gauche celle fonctionnalisée par la SAM de MHDA. Le profil tracé en Figure 50 c), sur l'image en potentiel b), montre que le travail de sortie de la surface d'or modifiée par le MHDA est plus faible. Nous mesurons $\Phi_{HdT} - \Phi_{MHDA} = -200 \text{ meV}$. Cette mesure correspond à la situation où le travail de sortie de la surface de MHDA est de 4.42 eV (cas I de la Figure 46) et celui d'HdT a presque atteint la stabilité à 4.62 eV (cas III de la Figure 46). Dans cette configuration les schémas des diagrammes de bandes des deux surfaces sont résumés sur la Figure 49 b).

IV. Conclusion

La morphologie des surfaces d'or étudiées pour cette thèse a été examinée en détail dans ce chapitre. Cela a permis d'établir un protocole de préparation des surfaces d'or, adéquat à la fonctionnalisation par des SAM. Ensuite, l'étude détaillée de l'adsorption de molécules d'HdT sur la surface d'or a été nécessaire afin de déterminer les paramètres expérimentaux optimaux pour un greffage efficace des AuNPs sur or.

Les cinq surfaces d'or, Au-éaporé, Au-HdT, Au-MHDA, Au-AOT et Au-DDT ont ensuite été étudiées en KPFM afin de mesurer leur travail de sortie respectif. La mise en place d'une méthode de calibration en KPFM et d'un dispositif de contrôle de l'atmosphère environnante a permis de montrer l'effet sur le travail de sortie du contact des surfaces avec l'air ambiant. D'une manière générale le travail de sortie des surfaces d'or augmente avec leur exposition prolongée à l'air ambiant.

Enfin, les mesures absolues (KPFM et UPS) de travail de sortie réalisées précédemment vont surtout permettre de constituer une série de valeurs de référence pour l'analyse des résultats du chapitre 5, sur les AuNPs fonctionnalisées. L'ensemble de ces valeurs ainsi que les principaux paramètres de dépôt des SAM sont résumés dans le Tableau 8. Tout d'abord lorsque nous allons mesurer le travail de sortie des AuNPs sur la surface d'or modifiée par HdT le travail de sortie de la surface sera égal à 4.70 eV. En effet la surface d'or modifiée par HdT a été en contact avec une suspension colloïdale pour le greffage d'AuNPs puis avec l'air ambiant avant la fonctionnalisation pour la mesure de référence sur les AuNPs non fonctionnalisées. Nous pouvons donc considérer que le travail de sortie de la surface est celui mesuré sur la SAM modifiée par l'air ambiant. Par contre, après fonctionnalisation, les mesures ont été faites immédiatement et nous pouvons donc considérer les travaux de sortie de référence des surfaces non vieilles.

Tableau 8 : résumé des paramètres de dépôt des SAM et de leurs travaux de sortie effectifs mesurés en KPFM. Ces mesures serviront de référence pour les mesures sur les AuNPs fonctionnalisées et lors de l'analyse des calculs DFT.

	Temps d'immersion	Concentration (mM)	Réorganisation de la surface	ϕ(eV)
Au-éaporé			Non	4.72
Au-HdT	30 s	1	Oui	4.70
Au-MHDA	1 h 30 min	10	Non	4.42
Au-AOT	1 h 30 min	10	Non	4.13
Au-DDT	1 h 30 min	10	Non	3.75

V. Références

- [1] J. A. DeRose, T. Thundat, L. A. Nagahara, and S. M. Lindsay, "Gold grown epitaxially on mica: conditions for large area flat faces," *Surface Science*, vol. 256, no. 1, pp. 102–108, Oct. 1991.
- [2] F. Hanke and J. Björk, "Structure and local reactivity of the Au(111) surface reconstruction," *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 23, p. 235422, Jun. 2013.
- [3] V. Y. Kutsenko, Y. Y. Lopatina, L. Bossard-Giannesini, O. A. Marchenko, O. Pluchery, and S. V. Snegir, "Alkylthiol self-assembled monolayers on Au(111) with tailored tail groups for attaching gold nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 23, p. 235603, 2017.
- [4] Y. Golan, L. Margulis, and I. Rubinstein, "Vacuum-deposited gold films: I. Factors affecting the film morphology," *Surface Science*, vol. 264, no. 3, pp. 312–326, Mar. 1992.
- [5] N. G. Semaltianos and E. G. Wilson, "Investigation of the surface morphology of thermally evaporated thin gold films on mica, glass, silicon and calcium fluoride substrates by scanning tunneling microscopy," *Thin Solid Films*, vol. 366, no. 1, pp. 111–116, May 2000.
- [6] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, and R. Durand, "Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 107, no. 1, pp. 205–209, Feb. 1979.
- [7] A. Hamelin and A. Katayama, "Lead underpotential deposition on gold single-crystal surfaces: The (100) face and its vicinal faces," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 117, no. 2, pp. 221–232, Jan. 1981.
- [8] N. Batina, A. S. Dakkouri, and D. M. Kolb, "The surface structure of flame-annealed Au(100) in aqueous solution: An STM study," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 370, no. 1, pp. 87–94, Jun. 1994.
- [9] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, "Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology," *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 4, pp. 1103–1170, Apr. 2005.
- [10] S. Engel, E.-C. Fritz, and B. J. Ravoo, "New trends in the functionalization of metallic gold: from organosulfur ligands to N-heterocyclic carbenes," *Chem. Soc. Rev.*, Mar. 2017.
- [11] M. M. Maye, J. Luo, Y. Lin, M. H. Engelhard, M. Hepel, and C.-J. Zhong, "X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of the Activation of Molecularly-Linked Gold Nanoparticle Catalysts," *Langmuir*, vol. 19, no. 1, pp. 125–131, Jan. 2003.
- [12] J. Chen, Y. Miao, and X. Wu, "Immobilization of Prussian blue nanoparticles onto thiol SAM modified Au electrodes for analysis of DL-homocysteine," *Colloid J*, vol. 69, no. 5, pp. 660–665, Oct. 2007.
- [13] R. Rajendra and N. Ballav, "Discriminative response of aliphatic and aromatic dithiol in the self-assembly of gold nanoparticles," *RSC Advances*, vol. 3, no. 36, pp. 15622–15625, 2013.
- [14] H. Cha, J. H. Yoon, and S. Yoon, "Probing Quantum Plasmon Coupling Using Gold Nanoparticle Dimers with Tunable Interparticle Distances Down to the Subnanometer Range," *ACS Nano*, vol. 8, no. 8, pp. 8554–8563, Aug. 2014.
- [15] M. A. D. Millone *et al.*, "Self-Assembly of Alkanedithiols on Au(111) from Solution: Effect of Chain Length and Self-Assembly Conditions," *Langmuir*, vol. 25, no. 22, pp. 12945–12953, Nov. 2009.
- [16] T. Y. B. Leung, M. C. Gerstenberg, D. J. Lavrich, G. Scoles, F. Schreiber, and G. E. Poirier, "1,6-Hexanedithiol Monolayers on Au(111): A Multitechnique Structural Study," *Langmuir*, vol. 16, no. 2, pp. 549–561, Jan. 2000.
- [17] J. Kestell, R. Abufalaha, M. Garvey, and W. T. Tysoe, "Self-Assembled Oligomeric Structures from 1,4-Benzenedithiol on Au(111) and the Formation of Conductive Linkers between Gold Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 40, pp. 23042–23051, Oct. 2015.

- [18] M. Cavallini, M. Bracali, G. Aloisi, and R. Guidelli, "Electrochemical STM Investigation of 1,8-Octanedithiol Self-Assembled Monolayers on Ag(111) in Aqueous Solution," *Langmuir*, vol. 15, no. 8, pp. 3003–3006, Apr. 1999.
- [19] M. V. Trivedi, J. S. Laurence, and T. J. Siahaan, "The role of thiols and disulfides in protein chemical and physical stability," *Curr Protein Pept Sci*, vol. 10, no. 6, pp. 614–625, Dec. 2009.
- [20] P. Nagy, "Kinetics and Mechanisms of Thiol–Disulfide Exchange Covering Direct Substitution and Thiol Oxidation-Mediated Pathways," *Antioxid Redox Signal*, vol. 18, no. 13, pp. 1623–1641, May 2013.
- [21] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, and D. L. Allara, "Spontaneously organized molecular assemblies. 3. Preparation and properties of solution adsorbed monolayers of organic disulfides on gold surfaces," 01-May-2002. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00242a020>. [Accessed: 24-May-2018].
- [22] H. Gronbeck, A. Curioni, and W. Andreoni, "Thiols and disulfides on the Au(111) surface: The headgroup-gold interaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 16, pp. 3839–3842, Apr. 2000.
- [23] J. R. G. Navarro *et al.*, "Probing the interactions between disulfide -based ligands and gold nanoparticles using a functionalised fluorescent perylene - monoimide dye," *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 9, no. 7, pp. 1042–1054, 2010.
- [24] P. A. Fernández Garrillo, B. Grévin, N. Chevalier, and Ł. Borowik, "Calibrated work function mapping by Kelvin probe force microscopy," *Review of Scientific Instruments*, vol. 89, no. 4, p. 043702, Apr. 2018.
- [25] D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press. Boca Raton,: David R. Lide, 2005.
- [26] T. Schultz *et al.*, "Reliable Work Function Determination of Multicomponent Surfaces and Interfaces: The Role of Electrostatic Potentials in Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 4, no. 19, p. 1700324, Oct. 2017.
- [27] V. V. Afanas'ev, M. Houssa, A. Stesmans, and M. M. Heyns, "Band alignments in metal–oxide–silicon structures with atomic-layer deposited Al₂O₃ and ZrO₂," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 5, pp. 3079–3084, Feb. 2002.
- [28] Y.-C. Yeo, T.-J. King, and C. Hu, "Metal-dielectric band alignment and its implications for metal gate complementary metal-oxide-semiconductor technology," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 12, pp. 7266–7271, Nov. 2002.
- [29] R. W. Zehner, B. F. Parsons, R. P. Hsung, and L. R. Sita, "Tuning the Work Function of Gold with Self-Assembled Monolayers Derived from X-[C₆H₄-C≡C-]nC₆H₄-SH (n = 0, 1, 2; X = H, F, CH₃, CF₃, and OCH₃)," *Langmuir*, vol. 15, no. 4, pp. 1121–1127, Feb. 1999.
- [30] A. Kahn, "Fermi level, work function and vacuum level," *Materials Horizons*, vol. 3, no. 1, pp. 7–10, 2016.
- [31] S.-H. Lee *et al.*, "Effect of the chemical composition on the work function of gold substrates modified by binary self-assembled monolayers," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 13, no. 10, pp. 4335–4339, Mar. 2011.
- [32] M. L. Sushko and A. L. Shluger, "Intramolecular Dipole Coupling and Depolarization in Self-Assembled Monolayers," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 15, pp. 2228–2236, Aug. 2008.
- [33] B. de Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. van Woudenberg, and P. W. M. Blom, "Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 621–625, Mar. 2005.
- [34] V. De Renzi, R. Rousseau, D. Marchetto, R. Biagi, S. Scandolo, and U. del Pennino, "Metal Work-Function Changes Induced by Organic Adsorbates: A Combined Experimental and Theoretical Study," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 4, p. 046804, Jul. 2005.
- [35] D. M. Alloway *et al.*, "Interface Dipoles Arising from Self-Assembled Monolayers on Gold: UV-Photoemission Studies of Alkanethiols and Partially Fluorinated Alkanethiols," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 42, pp. 11690–11699, Oct. 2003.
- [36] P. C. Rusu and G. Brocks, "Surface Dipoles and Work Functions of Alkylthiolates and Fluorinated Alkylthiolates on Au(111)," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 45, pp. 22628–22634, Nov. 2006.

-
- [37] D. Cornil and J. Cornil, "Work-function modification of the (111) gold surface upon deposition of self-assembled monolayers based on alkanethiol derivatives," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 189, pp. 32–38, Aug. 2013.

Chapitre 4 : Analyse optique de nanoparticules d'or greffées sur une surface puis post-fonctionnalisées

Dans le chapitre précédent nous avons montré une méthode de greffage efficace des nanoparticules d'or (AuNPs) sur une surface or : c'est la première étape nécessaire à la fabrication de l'interface complexe pour l'étude du travail de sortie des AuNPs fonctionnalisées et supportées. Nous avons aussi montré la fonctionnalisation des surfaces d'or planes étendues. Dans ce chapitre nous allons maintenant étudier les AuNPs, et montrer leur fonctionnalisation par les molécules thiolées avec des méthodes optiques. La résonance plasmon (LSPR) des AuNPs (voir Chapitre 2) constitue un moyen d'investigation de l'environnement des AuNPs et notamment, pour notre étude, de leur fonctionnalisation chimique. Le but des mesures effectuées ici est de confirmer l'échange de ligands en surface des particules via les modifications du spectre UV-visible et notamment de la LSPR.

Tout d'abord nous allons mesurer la réponse plasmon des AuNPs non fonctionnalisées et supportées en spectroscopie différentielle. Plusieurs substrats nécessitant différentes méthodes de mesure ont été employés pour mesurer les modifications des spectres optiques par la fonctionnalisation. Nous allons procéder de la façon suivante : premièrement en réalisant une mesure de référence dans le cas le mieux maîtrisé et connu, c'est-à-dire une mesure en transmission sur un substrat de verre. Ensuite comme l'interface hybride qui nous intéresse est constituée d'AuNPs greffées sur or il faudra mesurer la LSPR en réflexion. Ces mesures en réflexion vont nous permettre d'introduire une autre manière pour modéliser la réponse optique de nos monocouches d'AuNPs greffées sur des substrats. Cette approche analytique repose sur une approximation d'un milieu effectif contenant des inclusions de nanoparticules et permet notamment de discuter de l'influence de l'angle d'incidence dans des spectres de réflectivité. Ce modèle se révèle très utile pour décrire les mesures de LSPR en réflexion d'AuNPs greffées sur or et sur silicium.

Après cette étude complète de spectroscopie différentielle d'AuNPs greffées sur des substrats, des mesures sur la fonctionnalisation d'AuNPs en suspension colloïdale avec la molécule de 16-mercaptohexadecanoic acid (MHDA) vont apporter des informations complémentaires sur la cinétique d'adsorption des molécules thiolées sur les AuNPs.

Enfin nous allons montrer l'effet de la fonctionnalisation complète sur des AuNPs greffées sur des substrats par les trois molécules étudiés précédemment : le 8-amino-1-octanethiol (AOT), le MHDA et le dodécane-thiol (DDT).

I. Réponse optique d'AuNPs greffées sur différents substrats

I.1. Analyse de la réponse plasmonique d'AuNPs sur verre

Tout d'abord nous avons mesuré la réponse optique en transmission d'AuNPs greffées sur du verre sans fonctionnalisation. La surface de verre a d'abord été préparée avec la méthode de silanisation décrite dans le chapitre 2, puis des AuNPs synthétisées par la méthode de Turkevich de 16.0 ± 2.2 nm ont été greffées par immersion du substrat dans la suspension colloïdale avec deux temps d'immersion, 5 et 45 min. À la fin de la durée d'immersion, après rinçage à l'eau ultrapure et une fois l'échantillon sec, si le greffage s'est passé correctement, le phénomène de résonance plasmon se manifeste clairement sur l'échantillon par une légère coloration rosée du verre. La Figure 51 a) montre les deux spectres mesurés en transmission sur ces échantillons. Sur les deux spectres le pic LSPR se situe à 517 ± 1 nm et l'intensité varie proportionnellement à la densité de particules comme cela a déjà pu être observé [1]. Les densités de surface ont été mesurées par AFM et une image de la plus faible densité $200 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ est donnée en Figure 51 b). Un épaulement à 600 nm est présent sur les deux spectres. Ce type d'épaulement est généralement attribué à une faible agrégation des AuNPs à la surface et des phénomènes de couplages entre les AuNPs [2]–[4].

Avec ces mesures AFM nous avons accès à toutes les variables permettant de modéliser la réponse optique de la couche d'AuNPs dispersées sur du verre. Pour cela nous utilisons le modèle électrostatique détaillé dans le chapitre 2. Pour décrire le milieu environnant nous avons choisi une permittivité diélectrique proche de l'air, $\epsilon_{diel} = 1.12$, permettant de tenir compte des traces de surfactant sur les particules. L'épaisseur de la couche traversée par le faisceau est égale au diamètre des particules $b = 16$ nm (voir équation (12) du chapitre 2). Le résultat du calcul est donné sur la Figure 51 a) (tirets bleus) avec la LSPR à 511 nm. La forme générale du spectre calculé, l'intensité et la position du pic plasmon sont tout à fait en accord avec la mesure.

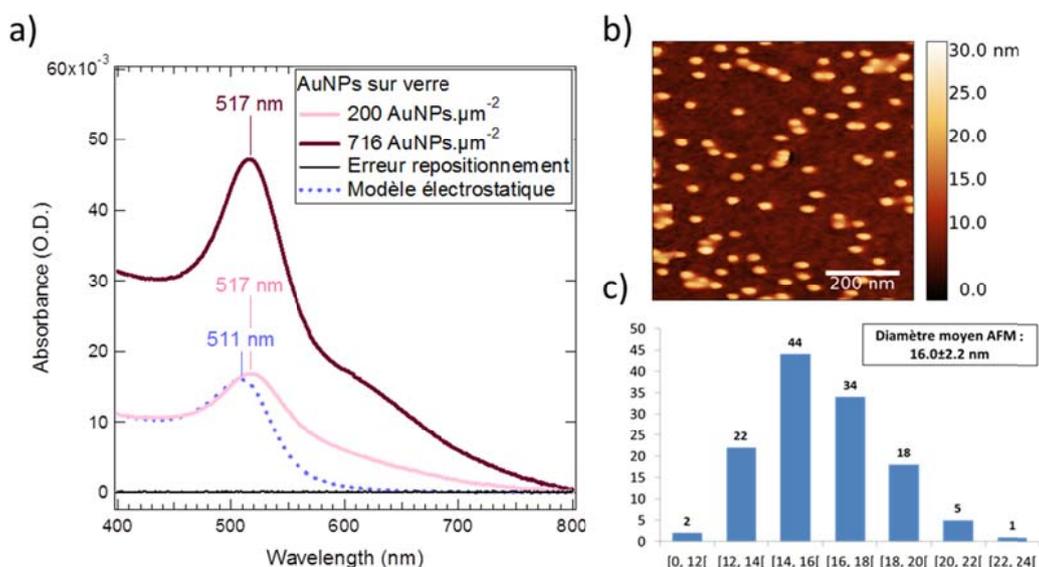


Figure 51 : a) spectre UV-vis en transmission en incidence normale d’AuNPs greffées sur du verre avec deux temps d’immersion différents : 5 minutes correspondant à une densité de $200 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ (trait plein rose pâle) et 45 minutes correspondant à une densité de $716 \text{ AuNP} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ (trait brun). Le spectre calculé (tirets bleus) est obtenu avec le modèle électrostatique. Le bruit causé par le repositionnement de l’échantillon est aussi tracé (trait noir fin) ϵ_{diel} est choisi égal à 1.2. La position de la LSPR est marquée pour chaque courbe et la valeur est donnée ± 1 nm. Les deux faces du verre sont recouvertes par les AuNPs. b) image AFM ($700 \times 700 \text{ nm}^2$) correspondant à la densité de $200 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. c) statistique du diamètre moyen des AuNPs mesuré en AFM.

Nous avons donc vu que les spectres UV-vis d’AuNPs sur verre, mesurés en transmission, ont la forme caractéristique attendue avec le pic de la LSPR situé autour de 515 nm. De plus, le modèle électrostatique permet de reproduire avec un très bon accord les mesures expérimentales également pour ce qui est de l’intensité. Il faut noter que nous avons choisi une configuration où les modélisations analytiques sont les plus efficaces : des nanoparticules sphériques de diamètre intermédiaires (bien reproduite par le modèle électrostatique), une densité assez basse pour que les AuNPs n’interagissent pas entre elles, et un substrat diélectrique où l’effet de dipôle image est quasiment imperceptible. Ce type de dispersions d’AuNPs est néanmoins très commun expérimentalement et il est donc très utile de disposer d’une modélisation simple et robuste.

I.2. AuNPs sur or en réflexion

I.2.1) Mesure spectroscopique

Nous avons ensuite mesuré la réponse plasmonique des AuNPs greffées sur or par l’hexanedithiol (HdT) (voir Figure 52 a)). La surface d’or a été flammée puis nettoyée selon la méthode décrite dans le chapitre 3 puis fonctionnalisée avec de l’HdT à 1 mM en solution éthanolique. La durée d’immersion dans la solution est de 30 s afin d’obtenir une accroche optimale des AuNPs. Les AuNPs utilisées proviennent d’une synthèse Turkevich modifiée et réalisée avec un rapport $[\text{Citrate}]/[\text{Au}^{III}] = 2.5$. Dans ces conditions le diamètre attendu est d’une trentaine de nanomètres. Afin de mesurer l’accroche des AuNPs sur la surface nous avons réalisé des images MEB

de cette surface comme sur la Figure 52 b). Sur cette image nous pouvons constater que les AuNPs sont dispersées de façon homogène à la surface et la majorité d'entre elles est isolée. Quelques agrégats de dimères, trimères et parfois plus, sont également présents sur la surface. La densité d'AuNPs à la surface calculée avec une dizaine d'images MEB de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ est de $55 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. Le diamètre moyen des nanoparticules est mesuré à 29 nm.

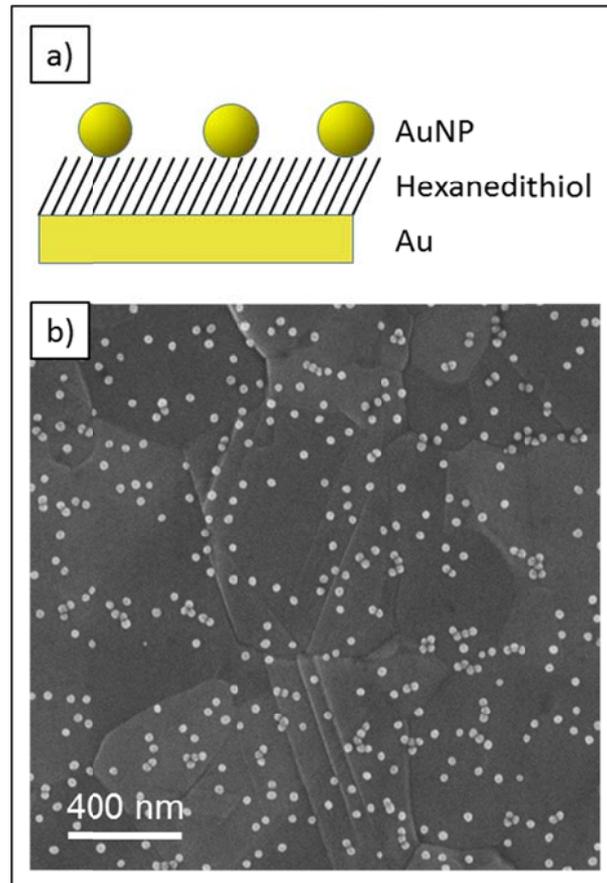


Figure 52 : AuNPs sur or greffées par HdT a) schéma de l'échantillon et b) image MEB de la surface ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$). La densité d'AuNPs est de $55 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$.

La réponse optique de cet échantillon a ensuite été mesurée en réflexion et est présentée en Figure 53. Le spectre de référence a été enregistré sur la surface d'or fonctionnalisée avec l'HdT. Pour cette mesure en réflexion, l'erreur induite par le repositionnement de l'échantillon (cercles noirs sur la Figure 53) n'est pas supérieure à $5 \cdot 10^{-4}$ et est négligeable par rapport à la mesure. Le spectre mesuré (trait plein noir sur la Figure 53) a été décalé sur l'échelle en réflectance en plaçant à zéro le minimum à 800 nm. La forme générale du spectre est très similaire à celle observée en transmission sur verre avec le pic plasmon qui se situe à 512 nm avec une intensité de 0.037 O.D. Nous pouvons observer deux épaulements sur le spectre situés à 600 et 700 nm, produits certainement par les agrégats que nous avons observés précédemment sur la surface.

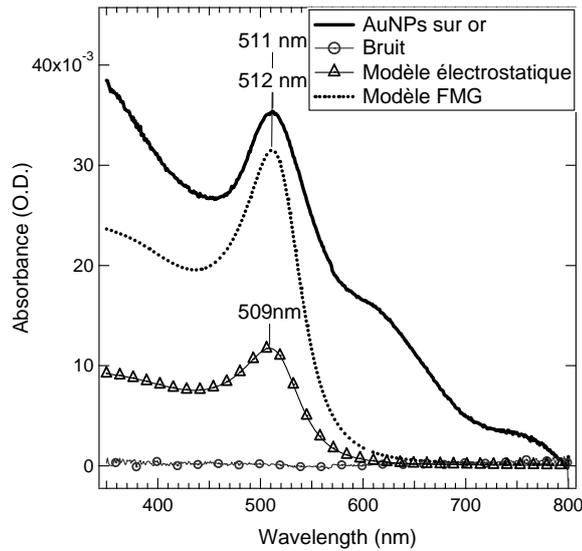


Figure 53 : spectre UV-vis en réflexion d'AuNPs greffées sur or par de l'HdT (courbe trait plein, noir, épais). La LSPR est marquée à 512 ± 1 nm. Le spectre a été décalé tel que le minimum à 800 nm soit placé à 0. L'incertitude engendrée par le repositionnement de l'échantillon est également tracée (cercles noirs). Le spectre a été comparé avec le modèle électrostatique (triangles noirs) et le modèle FMG (trait pointillé noir). La densité de particules est de $55 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$, le facteur de remplissage correspondant est de 4.8% et le diamètre des AuNPs est $D=29$ nm.

1.2.2) Modèle Fresnel-Maxwell-Garnett pour des AuNPs supportées

La réponse plasmon des AuNPs sur or a tout d'abord été calculée avec le modèle électrostatique et le résultat du calcul est tracé sur la Figure 53 (triangles noirs). La forme du spectre et la position du pic LSPR à 509 nm sont en accord avec la mesure expérimentale. Cependant l'intensité calculée est nettement inférieure à celle mesurée.

Un autre calcul pour modéliser spécifiquement la réponse plasmon d'une monocouche peu dense d'AuNPs en réflexion et en incidence normale été employé, le modèle Fresnel-Maxwell-Garnett (FMG, pointillés noirs sur la Figure 53). L'approche de ce calcul analytique ne repose pas sur le calcul de la polarisabilité d'une particule, contrairement au modèle électrostatique, mais sur le calcul des champs électriques transmis ou réfléchis aux interfaces d'un matériau multicouche traversé par un faisceau lumineux. Ce calcul repose sur les coefficients de Fresnel complexes.

Le calcul nécessite de connaître les indices optiques des différentes couches minces traversées par le faisceau, $n(\lambda)$, ou bien les fonctions diélectriques complexes $\varepsilon = n^2$. Notre système peut être modélisé par trois couches : le substrat, une épaisseur d'air contenant les AuNPs et l'air au-dessus des AuNPs. La couche contenant les AuNPs est celle dont la fonction diélectrique est la plus délicate à décrire. Dans l'approche développée ici nous employons l'approximation du milieu effectif de Maxwell-Garnett (MG) afin de décrire cette couche contenant les inclusions d'AuNPs [5], [6]. La fonction diélectrique ε_{MG} peut alors s'écrire

$$\varepsilon_{MG} = \varepsilon_{diel} \frac{\varepsilon(1 + 2f) + 2\varepsilon_{diel}(1 - f)}{\varepsilon(1 - f) + \varepsilon_{diel}(2 + f)} \quad (23)$$

où ε est la fonction diélectrique de la particule métallique sphérique, ε_{diel} la fonction diélectrique du milieu environnant et f le facteur de remplissage défini comme $f = (\text{densité surfacique} \times \text{volume de la NP})/D$, D étant le diamètre de la particule. Dans le modèle MG chaque inclusion est traitée comme un dipôle unique indépendant. La fraction volumique f correspondante doit être inférieure à 10% pour rester dans le domaine de validité du modèle. Dans le cas présenté sur la Figure 54, $f=0.08$ pour une densité surfacique de $600 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$.

À première vue, l'utilisation d'un modèle MG pour décrire une monocouche peut paraître audacieux. En effet, les modèles effectifs sont prévus pour décrire des milieux homogènes (milieu 3D) et non des couches minces ou des phénomènes de surfaces (milieu 2D). Cependant il se trouve que les hypothèses utilisées pour le modèle MG correspondent tout à fait à celles utilisées pour un modèle électrostatique dans la mesure où l'on se limite à des inclusions sphériques, de densité limitée ($f < 0.1$) et sur un substrat faiblement polarisable (pas d'effet de dipôle image). Nous avons discuté ces questions dans une publication de 2016 [7].

Ainsi l'approximation du milieu effectif de MG est tout à fait adaptée pour une première approche de la fonction diélectrique de la couche d'AuNPs, malgré le fait que le modèle MG soit considéré comme un modèle 3D. Des modèles plus élaborés de milieux effectifs pour des matériaux 2D contenant des sphères ont été développés [8] ainsi que pour des matériaux contenant des inclusions anisotropes [9]–[11] mais ils ne seront pas présentés ici.

En s'appuyant sur les coefficients de Fresnel, il est aisé de calculer le champ électrique transmis ou réfléchi à l'interface entre deux milieux et donc de décrire les propriétés optiques de nos systèmes multicouches [12]. Nous avons comparé ce modèle FMG au modèle électrostatique pour des spectres en transmission d'AuNPs sur verre (voir Figure 54 (a)). Sur ces spectres calculés le pic plasmon apparaît clairement à 505 nm avec une intensité de +0.018 O.D. pour les deux modèles. Ceci justifie l'utilisation de ce modèle FMG pour modéliser le spectre optique de nos nanoparticules greffées sur un substrat.

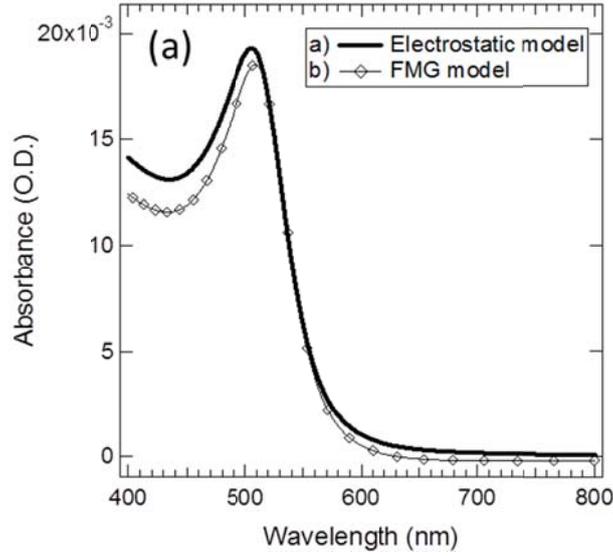


Figure 54 : simulations avec le modèle électrostatique et le modèle Fresnel-Maxwell-garnett (FMG) des spectres transmis en incidence normale d'une monocouche d'AuNPs (16 nm, $f=0.08$, $600 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$) greffée sur verre. ϵ_{diel} est choisie égale à 1. Figure reproduite d'après [7].

1.2.3) Expression de la réflectivité dans le cadre du modèle FMG

Dans le modèle FMG non simplifié, les calculs utilisent les coefficients de Fresnel dans une approche de calcul récursif [13] associé à l'approximation du milieu effectif MG. Mais dans notre cas d'un substrat recouvert d'une épaisseur plus petite que la longueur d'onde, le modèle FMG en réflexion et en polarisation p s'exprime avec la formule analytique simplifiée suivante [14], [15]

$$R_{p-pol} = \frac{8\pi b}{\lambda \ln(10)} \sqrt{\epsilon_{diel}} \cos \theta \operatorname{Im} \left[\frac{(\epsilon_S - \epsilon_{MG}) - (\epsilon_S/\epsilon_{MG} - \epsilon_{MG}/\epsilon_S)\epsilon_{diel} \sin^2 \theta}{(\epsilon_S - \epsilon_{diel}) - (\epsilon_S/\epsilon_{diel} - \epsilon_{diel}/\epsilon_S)\epsilon_{diel} \sin^2 \theta} \right] \quad (24)$$

où ϵ_S est la fonction diélectrique complexe du substrat, θ est l'angle d'incidence et b l'épaisseur de la couche d'AuNPs. Dans notre situation les AuNPs forment une monocouche ($b = D = 29 \text{ nm}$), le milieu environnant les AuNPs est constitué d'air ($\epsilon_{diel} = 1$) et les mesures sont faites à $\theta = 7^\circ$ d'incidence. Dans cette configuration d'incidence quasi normale l'équation (24) peut être simplifiée

$$R = \frac{8\pi}{\ln(10)\lambda} \sqrt{\epsilon_{diel}} d \operatorname{Im} \left(\frac{\epsilon_S - \epsilon_{MG}}{\epsilon_S - \epsilon_{diel}} \right) \quad (25)$$

Dans les simulations présentées ici, les fonctions diélectriques complexes ϵ_S des substrats de verre et silicium proviennent de ceux publiés par Palik [16] et la fonction diélectrique de l'or vient du modèle semi-analytique de Etchegoin pour l'or [17]. L'équation (24) permet de reproduire avec plus d'exactitude le spectre expérimental avec la LSPR à 512 nm de la Figure 53. Nous allons voir dans la partie suivante que le modèle FMG sera particulièrement utile et efficace pour reproduire les spectres en réflexion d'AuNPs greffées sur silicium, dont la forme ne ressemble pas du tout à une bande plasmon positive autour de 520 nm, comme celles vues pour les substrats de verre et d'or.

I.3. AuNPs sur silicium en réflexion

Le modèle FMG décrit précédemment permet notamment de voir l'influence de l'angle d'incidence du faisceau lumineux sur les spectres différentiels. Ce paramètre est particulièrement critique dans le cas d'AuNPs sur silicium. Le modèle FMG a donc été testé sur un substrat de silicium pour des spectres en réflexion en polarisation p et s (voir Figure 55 respectivement (b) et (c)). Les calculs ont été faits avec la même dispersion d'AuNPs que pour le calcul précédent (voir Figure 54) sur verre. En polarisation p , à 60° d'incidence le spectre a la forme attendue du pic plasmon positif mais avec une intensité 4 fois supérieure à celle en transmission (+0.08 O.D.). Lorsque l'angle d'incidence diminue le pic plasmon devient de moins en moins intense et en incidence normale le spectre présente une bande négative de très faible amplitude (-0.0034 O.D.) à 500 nm. Dans le cas de la polarisation s il n'y a pas d'évolution de la forme du spectre selon l'angle d'incidence.

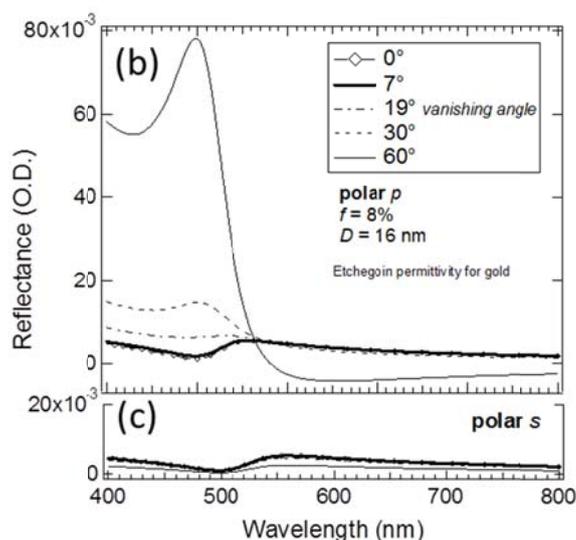


Figure 55 : Simulations avec le modèle Fresnel-Maxwell-garnett (FMG) du spectre en réflexion d'AuNPs (16 nm, $f=0.08$, $600 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$) sur silicium pour (b) la polarisation p et (c) la polarisation s à plusieurs angles d'incidence. ϵ_{diel} est choisie égale à 1. Figure reproduite d'après [7].

Expérimentalement nous avons mesuré le spectre UV-vis en réflexion d'AuNPs greffées sur silicium et le résultat est donné sur la Figure 56. Nous avons utilisé des AuNPs ayant un diamètre de 16 nm synthétisées avec la méthode de Turkevich, provenant de la même suspension colloïdale que celle utilisée sur verre (voir Figure 51). Le greffage s'est fait par immersion du substrat de silicium préalablement silanisé dans la suspension colloïdale. En fonction du temps d'immersion, 5 min ou 45 min, nous avons obtenu deux densités différentes, respectivement 200 et $622 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$, mesurées par AFM (voir Figure 56 a) et b)). Ces densités sont comparables à celles obtenues pour les AuNPs sur verre (voir Figure 51) car la préparation chimique et la méthode de greffage sont identiques, et donc normalement suffisantes pour mesurer une réponse plasmon des AuNPs. Sur la Figure 56 c) chaque spectre est corrigé d'une composante en $1/\lambda^4$ provenant la diffusion Rayleigh de molécules présentes sur le substrat ou sur les AuNPs. Les deux spectres expérimentaux présentent tous les deux un pic négatif : à 505 nm pour la densité de $200 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ à 510 nm pour la densité de $622 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. Les oscillations à 600 nm sur le spectre de la densité de $200 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ correspondent à un désalignement inférieur à 0.5° de l'échantillon. Plus précisément, il s'agit d'une

petite erreur de repositionnement de l'échantillon entre l'enregistrement de la référence (sans AuNP) et l'enregistrement du spectre après dépôt des AuNPs. Ces deux spectres mesurés en incidence quasi-normale confirment bien la forme « négative » du pic plasmon en spectroscopie différentielle, pour des AuNPs sur silicium calculée précédemment (voir Figure 55). Les deux spectres ont été modélisés avec le modèle FMG et la formule analytique, l'équation (25), a été donnée dans la partie précédente. Il est remarquable que cette formule analytique, sans paramètre ajustable, reproduise aussi fidèlement la forme du spectre, la position du creux et son intensité (voir Figure 56).

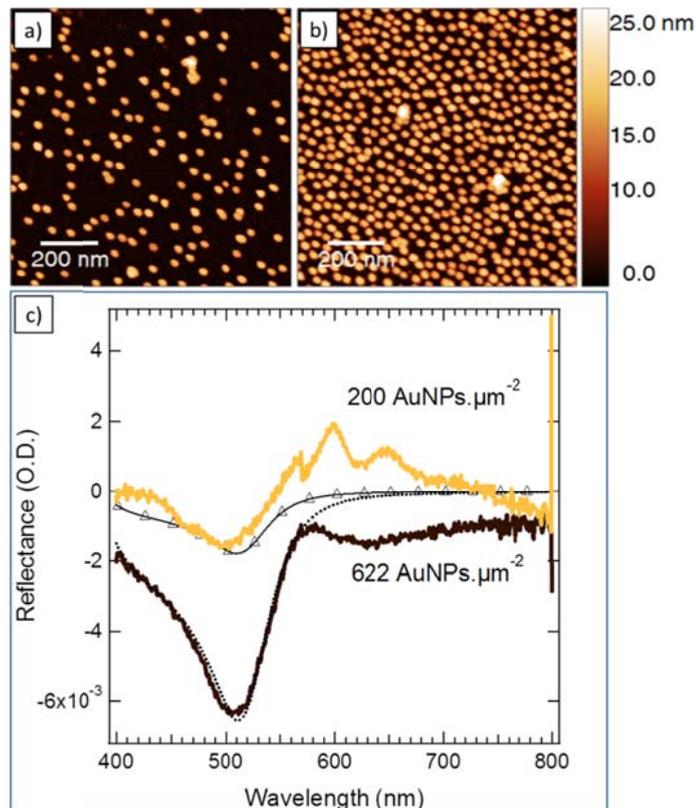


Figure 56 : images AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) d'AuNPs sur silicium en fonction du temps d'immersion dans la suspension colloïdale a) 5 min et b) 45 min. Les densités correspondantes sont de 200 et 622 AuNPs. μm^{-2} . c) spectres UV-vis en incidence normale : 200 AuNPs. μm^{-2} (trait plein jaune) et 622 AuNPs. μm^{-2} (trait plein brun). Les calculs avec le modèle FMG et le facteur de remplissage correspondant sont superposés sur les spectres : 0.027 (triangle noirs) et 0.083 (pointillés noirs). Pour chaque spectre une composante en $1/\lambda^4$ due à la diffusion Rayleigh est soustraite.

Nous avons vu que la spectroscopie UV-vis en réflexion et en transmission nous permet de suivre le greffage des AuNPs sur des surfaces. En spectroscopie différentielle la LSPR peut apparaître comme un pic positif en transmission à travers une surface de verre, ou en réflexion sur or. Mais il peut aussi apparaître comme un pic négatif très peu intense en réflexion en incidence quasi-normale sur silicium. En transmission le modèle électrostatique reproduit très bien les spectres expérimentaux. Mais dans le cas des spectres mesurés en réflexion, ils peuvent être modélisés facilement à l'aide du milieu effectif de Maxwell-Garnett, donnant ainsi une estimation du taux de couverture des AuNPs à la surface.

II. Contrôle de la fonctionnalisation d'AuNPs

Afin de modifier leurs propriétés électroniques, la fonctionnalisation des AuNPs par les molécules thiolées que nous avons employées sur les surfaces d'or dans le chapitre 3 est envisagée pour les AuNPs. De base, les AuNPs synthétisées chimiquement possèdent des ligands citrate à leur surface. Une fois greffées sur les surfaces, du fait des différents rinçages, le citrate est en grande partie désorbé. Mais pour la fonctionnalisation d'AuNPs en suspension colloïdale, un échange de ligands en surface est nécessaire. Une manière de mesurer cet échange de ligands est de mesurer l'évolution de la réponse optique UV-vis des AuNPs [18]. Cette section est le résumé d'une étude effectuée en collaboration avec Valeriia Kutsenko, doctorante de l'Institut de Physique de Kiev, dans le cadre d'une collaboration de longue date entre Sergii Snegir et notre équipe. Ces résultats sont en cours de publications avec nos collègues ukrainiens.

Nous nous intéressons donc à des AuNPs en suspension colloïdale (AuNPs de type Turkevich de 15 nm de diamètre) et nous voulons connaître :

- 1) quel est le déplacement spectral de la LSPR quand la fonctionnalisation est complète.
- 2) quelle est l'échelle de temps nécessaire pour atteindre une fonctionnalisation totale pour une concentration donnée.

Cette étude de la fonctionnalisation des AuNPs se restreint à la molécule de MHDA. Nous montrons qu'une solution d'AuNPs est totalement fonctionnalisée pour une concentration de MHDA de l'ordre de 30 μM . Dans ce cas le décalage LSPR est de +3.53 nm. Avec une concentration en MHDA de 1,5 μM , il faut 1 h pour saturer la surface alors qu'il faut moins d'1 min avec une concentration de 1 mM.

II.1. Préparation des suspensions de nanoparticules

Les AuNPs utilisées sont préparées systématiquement suivant le protocole de Turkevich (voir Chapitre 2 :1.1) en assurant un rapport $[\text{Au}^{\text{III}}]/[\text{citrate}]$ égal à 1/3. La concentration initiale en acide chloroaurique vaut $[\text{HAuCl}_4] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Il en résulte des AuNPs mono-disperses de 15 nm de diamètre ($R = 7.5 \text{ nm}$) et avec une concentration finale de $2.0 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$. Ces nanoparticules sont en suspension dans un bécher de 20 mL.

Les molécules d'alcanethiols considérées ne sont pas solubles dans l'eau et il faut les dissoudre dans l'éthanol. Par contre les AuNPs ne sont pas stables dans ces concentrations trop élevées en éthanol. Nous avons donc choisi de dissoudre les molécules thiolées dans un mélange volumique eau-éthanol (50%-50%), puis de mélanger deux volumes égaux de cette solution et de la suspension d'AuNPs décrite ci-dessus. La suspension d'AuNPs finale se trouve donc dans un solvant eau-éthanol à 75%-25% en volume. La concentration finale en AuNPs vaut $C_{NP} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$. Les concentrations en molécules thiolées sont indiquées pour cette suspension finale. La mesure optique de la fonctionnalisation est réalisée après un temps de réaction entre l'or et la molécule thiolée de 2 h (sauf pour l'étude cinétique).

II.2. Calcul a priori de la concentration en MHDA pour une fonctionnalisation complète

On suppose que les AuNPs présentent essentiellement des faces (111). De plus la surface moyenne occupée par une molécule d'alcanethiol vaut $s = 0.2165 \text{ nm}^2$ d'après une étude de Salvarezza sur Au(111) [19]. La surface totale S_{NP} d'AuNPs par litre s'écrit donc (en notant R le rayon d'une AuNP et N_A le nombre d'Avogadro) :

$$S_{NP} = N_A C_{NP} \times 4\pi R^2 \quad (26)$$

Par conséquent le nombre de molécules thiolées nécessaire pour recouvrir toute la surface des AuNPs dans 1 l de cette suspension s'écrit : $\{thiol\}^S = S_{NP}/s$. Par conséquent la concentration en molécules thiolées pour atteindre cette couverture totale vaut $[thiol]^S = 1/N_A \times \{thiol\}^S$, soit :

$$[thiol]^S = C_{NP} \times \frac{4\pi R^2}{s} = C_{NP} \times 3265 = 32 \mu\text{M} \quad (27)$$

Ainsi, une concentration de $32 \mu\text{M}$ en thiol, tel que le MHDA, permet a priori de recouvrir totalement la surface accessible des AuNPs si celles-ci ont un diamètre de 15 nm et une concentration de $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$. L'hypothèse sous-jacente est que toutes les molécules se fixent sur les AuNPs (réaction quantitative) et qu'il ne s'agit pas d'une réaction d'équilibre entre les espèces adsorbées et les espèces en solution. Mais l'objet de cette étude de fixer un ordre de grandeur des concentrations pertinentes pour parvenir à une fonctionnalisation complète des nanoparticules.

II.3. Mesure expérimentale de la LSPR pour des concentrations croissantes en MHDA

Une série de solutions a été préparée avec des concentrations en MHDA variant de 0,1 à $10 \mu\text{M}$. Les mesures de la LSPR sont représentées en Figure 57.

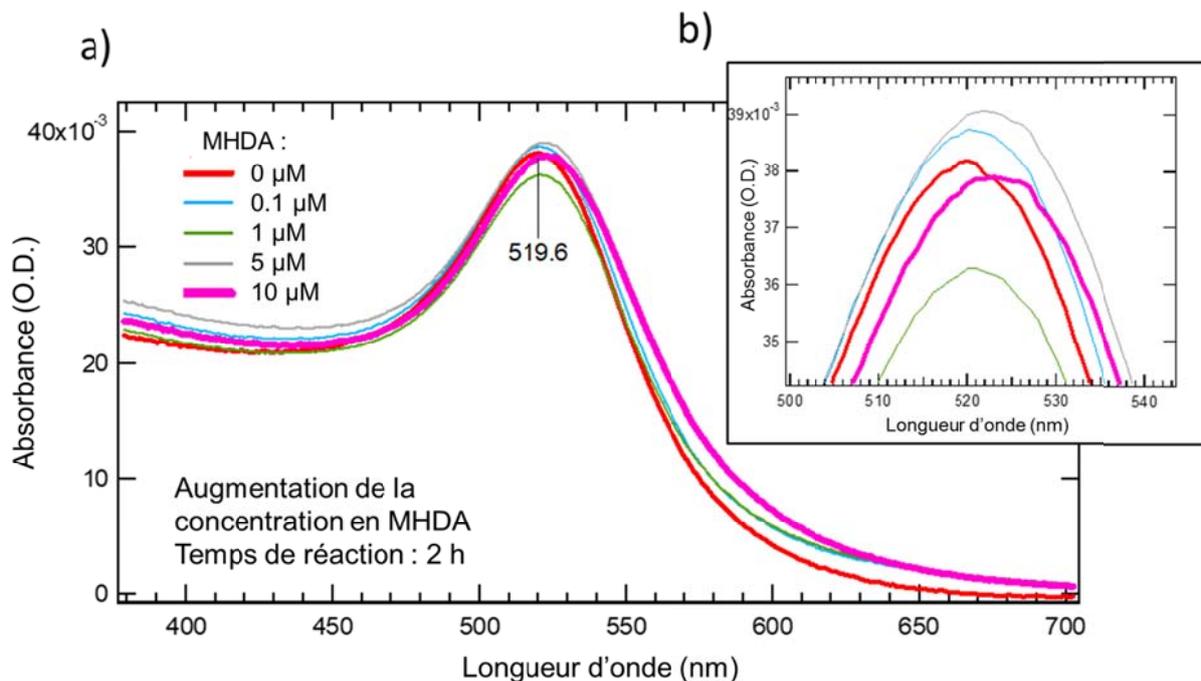


Figure 57 : a) LSPR pour des AuNPs en solution eau-éthanol (75%-25%), mesurée dans une cuvette de 1 mm d'épaisseur. Les courbes montrent l'évolution de la résonance plasmon avec l'augmentation de concentration en MHDA : la LSPR passe de 519.6 nm à 522.6 nm. L'insert b) est un agrandissement sur les résonances.

À mesure que la concentration augmente, la résonance se décale vers les grandes longueurs d'onde : de 519,6 à 522,6 nm. Ce décalage est bien conforme à la couverture progressive des AuNPs par une couche moléculaire et confirme que la gamme de modulation de la concentration a été bien choisie. Les courbes montrent aussi que l'intensité de la résonance n'est pas monotone avec la concentration ce qui s'explique certainement par des imprécisions dans le repositionnement de la cuvette après changement de solution (imprécision sur l'absorbance de l'ordre de 10%). C'est pourquoi le suivi de la fonctionnalisation a été effectué sur la position spectrale de la résonance plasmon. La mesure précise de la LSPR a été effectuée en ajustant une lorentzienne sur la gamme 509-530 nm. L'évolution de la LSPR est donnée dans le Tableau 9 et représentée sur la Figure 58.

Tableau 9 : Mesure de la résonance LSPR en fonction de la concentration en MHDA. La dernière ligne est une extrapolation issue de la Figure 58 ci-dessous.

[MHDA]	LSPR exp (nm)
0 μM	519.62
0.1 μM	520.47
1 μM	520.61
5 μM	521.99
10 μM	522.63
<i>∞ monocouche</i>	<i>523.15</i>

Le décalage mesuré de la LSPR pour une fonctionnalisation complète des AuNPs est de 3.53 nm. Nous pouvons donner le résultat d'un calcul de ce décalage de la LSPR. La méthode de calcul employée repose sur l'utilisation d'une polarisabilité effective du système cœur-coquille, avec les fonctions diélectriques des matériaux et les épaisseurs du cœur et de la coquille. Cette méthode ne sera pas détaillée plus avant dans ce manuscrit mais le lecteur pourra se référer par exemple au livre de C. Bohren et D. Huffman [20]. En modélisant donc la nanoparticule fonctionnalisée comme un système cœur-coquille dont le cœur est la AuNPs de 7.5 nm de rayon et dont la coquille correspond à la SAM de MHDA, c'est-à-dire une couche de 2 nm d'épaisseur [21] et d'indice optique $n = 1.48$, le décalage calculé de la LSPR est de 3.3 nm [22]. Ce calcul confirme le décalage de la LSPR que nous avons mesuré expérimentalement.

A partir des mesures précises de la résonance plasmon présentées dans le Tableau 9, nous avons choisi d'ajuster les données par une simple exponentielle, qui représente la saturation progressive de la surface de la nanoparticules sous la forme : $\lambda_{LSPR} = 523.15 + A \exp(C/C_0)$. Cette exponentielle fait apparaître une concentration caractéristique $C_0 = 5.9 \mu\text{M}$ qui permet de conclure que la saturation de la surface est atteinte à cinq fois cette valeur, soit environ $30 \mu\text{M}$, conformément au calcul a priori présenté plus haut.

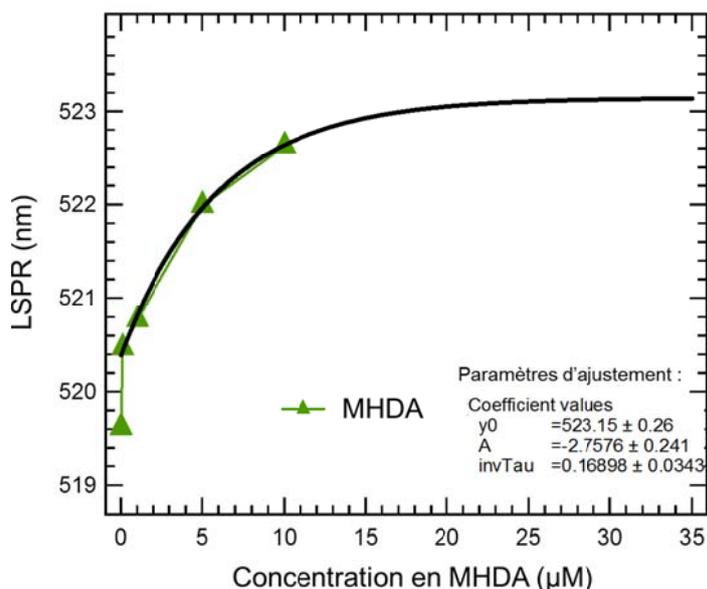


Figure 58 : Évolution de la LSPR (triangles verts) pour des concentrations croissantes en MHDA et ajustement par une fonction exponentielle (trait plein noir).

Nous pouvons donc conclure qu'une suspension d'AuNPs de 15 nm de diamètre, concentrée à $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol. L}^{-1}$ est totalement fonctionnalisée par une molécule thiolée qui s'adsorberait en brosse à sa surface, si sa concentration est supérieure à $30 \mu\text{M}$.

II.4. Approche simple de la cinétique d'adsorption du MHDA sur les AuNPs

Pour les expériences de cinétique la cuvette est laissée fixe dans le compartiment échantillon du spectromètre. Elle est remplie par des micro-tubes à l'aide d'une pompe péristaltique, puis les spectres sont enregistrés à intervalles de temps réguliers. La durée d'un spectre est d'une minute, donc le pas temporel est d'au mieux 1 min. Nous ne pouvons donc accéder qu'à des cinétiques extrêmement lentes, c'est-à-dire dans le cas de concentrations très faibles en réactifs.

Nous présentons le cas pour 3 concentrations en MHDA : 1.5 μM , 150 μM et 1 mM. Le suivi de l'adsorption du MHDA sur les nanoparticules est effectué en relevant l'intensité de l'absorbance à 520 nm (la résonance plasmon). C'est une approche très qualitative, qui permet d'avoir une première estimation des cinétiques de réaction. Les résultats sont présentés dans la Figure 59.

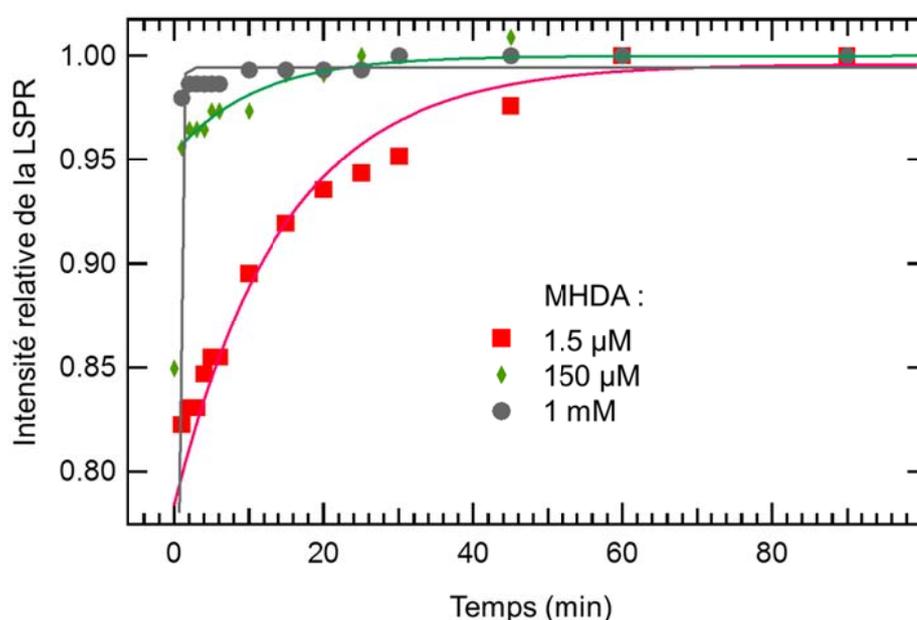


Figure 59 : intensité relative de l'absorbance à 520 nm pour trois concentrations en MHDA : 1,5 μM (carrés rouges), 150 μM (losanges verts) et 1 mM (cercles gris). Les ajustements par des exponentielles simples donnent un ordre de grandeur du temps d'évolution : respectivement 15 min, 11 min et 0.3 min.

Des ajustements par des exponentielles simples des trois courbes de la Figure 59 fournissent un ordre de grandeur du temps d'évolution : respectivement 15 min, 11 min et 0.3 min. Ainsi pour le cas de la concentration en MHDA de 1.5 μM , nous pouvons estimer que la fonctionnalisation totale des nanoparticules sera atteinte après 5x15 min, soit 75 min. Ces résultats permettent de conclure que, pour des concentrations de l'ordre du mM, la fonctionnalisation par la molécule de MHDA est complète après quelques minutes.

III. Modification des propriétés plasmoniques par fonctionnalisation des AuNPs supportées

Dans cette troisième partie nous allons étudier l'évolution de la LSPR après fonctionnalisation des AuNPs greffées sur les trois substrats étudiés précédemment sans fonctionnalisation : le verre, le silicium et l'or. La fonctionnalisation est réalisée par immersion de manière analogue aux surfaces planes fonctionnalisées décrites dans le chapitre 3. Comme ces mesures visent à évaluer l'efficacité de l'échange de ligands à la surface des AuNPs, dans le but de fonctionnaliser des AuNPs sphériques dans une gamme de diamètre étendue, nous avons choisi de mesurer l'effet de la fonctionnalisation sur un diamètre médian d'une trentaine de nanomètres. Les AuNPs utilisées sont issues d'une synthèse Turkevich modifiée et synthétisées avec un rapport $[Citrate]/[Au^{III}] = 2.5$ tel que le diamètre attendu est d'une trentaine de nanomètres. Ces AuNPs ont été greffées par immersion de la surface dans la suspension colloïdale pendant 45 min afin d'obtenir une grande densité facilement mesurable en spectroscopie UV-vis. Pour la fonctionnalisation les surfaces modifiées par les AuNPs sont ensuite immergées dans une solution éthanolique à 10 mM pendant 1h30, rincées à l'éthanol et séchées à l'azote. Les concentrations et temps d'immersion dépassant largement les seuils pour obtenir un taux de couverture maximal pour des AuNPs en solution, nous attendons a priori une fonctionnalisation complète de la surface des AuNPs.

III.1. Post-fonctionnalisation avec la molécule de MHDA

La première fonction chimique étudiée est la molécule de MHDA. Nous allons d'abord analyser en détail l'effet de cette fonctionnalisation MHDA sur la LSPR des AuNPs greffées sur verre, puis sur or et sur silicium. Nous allons ensuite discuter les résultats obtenus en les comparant aux résultats obtenus précédemment pour les AuNPs en suspension colloïdale.

III.1.1) LSPR en transmission des AuNPs sur verre

La Figure 60 montre les spectres UV-vis réalisés en transmission sur verre, avant (pointillés noirs) et après fonctionnalisation (trait plein rouge). Avant fonctionnalisation le spectre en transmission des AuNPs sur verre montre bien un pic positif à 517 nm avec une intensité de +0.038 O.D., comparable à ce qui avait été montré sur la Figure 51 a). Un épaulement très marqué à 610 nm, là encore dû à des couplages entre particules, est également présent. Après fonctionnalisation de la surface avec le MHDA la forme générale du spectre reste identique mais l'intensité et la position du pic LSPR sont modifiées. L'intensité du spectre augmente et atteint +0.046 O.D. De plus la contribution à 610 nm des nanoparticules couplées est atténuée. L'interprétation exacte de l'effet de la fonctionnalisation n'est pas triviale car provient de plusieurs effets concomitants, mais nous allons tout de même en proposer une, que nous avons établie avec les mesures en solution décrites dans la partie précédente (voir II). Rappelons que le but ici n'est pas de quantifier ces effets mais d'identifier une signature optique caractéristique de la fonctionnalisation des AuNPs sur une surface de verre et de la comparer aux surfaces d'or et de silicium.

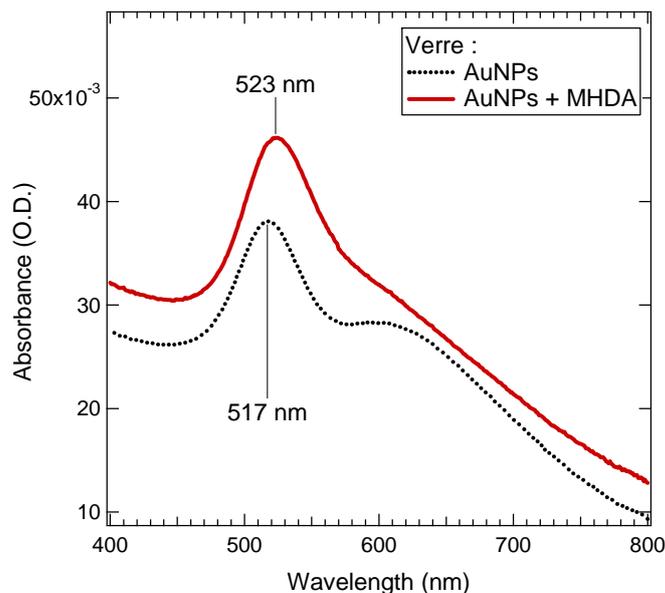


Figure 60 : spectre UV-vis en transmission d'AuNPs ($D = 29 \text{ nm}$) greffées sur verre. Le spectre a été enregistré avant fonctionnalisation (pointillés noirs) et après fonctionnalisation par le MHDA (trait plein rouge). La LSPR est marquée pour chaque spectre.

Afin d'évaluer précisément le décalage du pic d'extinction plasmon sur la mesure, sa partie supérieure a été ajusté par un modèle mathématique. Pour cela les 10% supérieur du pic entre 450 et 580 nm ont été ajusté par une gaussienne. Par cette méthode la position du pic pour les AuNPs non fonctionnalisées est à $517.77 \pm 0.04 \text{ nm}$ et celle des AuNPs fonctionnalisées de $524.44 \pm 0.08 \text{ nm}$. Dans ces conditions la fonctionnalisation des AuNPs greffées sur une surface décale donc le pic d'extinction de 6.67 nm. Des résultats similaires sont obtenus lorsque l'ajustement se fait sur une portion du pic de 2% ou de 20% avec des décalages respectifs de 6.30 nm et 7.05 nm. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus pour un ajustement par une lorentzienne. Pour résumer, nous pouvons affirmer que la fonctionnalisation par la molécule de MHDA des AuNPs sur verre décale le pic LSPR de 6.5 nm.

III.1.2) LSPR en réflexion des AuNPs sur or et sur silicium

Pour la monocouche d'AuNPs sur or (voir Figure 61 a)), le spectre en réflexion des AuNPs non fonctionnalisées est le même que celui présenté précédemment (voir I.2.) avec un pic positif à 511 nm et une intensité de 0.037 O.D., comparable à celle mesurée sur verre. Cependant, à cause de l'immersion complète du substrat de verre dans la suspension colloïdale, les deux faces du substrat de verre sont recouvertes d'AuNPs et donc l'intensité est doublée. Donc pour une monocouche d'AuNPs, l'intensité mesurée sur la surface d'or est donc bien supérieure à celle mesurée sur verre. Pour les AuNPs sur silicium (voir Figure 61 b)), le spectre mesuré en réflexion a bien la forme caractéristique expliqué dans la partie I.3., avec un creux à 517 nm. De manière analogue aux épaulements observés sur les spectres en transmission sur verre et en réflexion sur or, le creux à 650 nm est causé par des agrégats d'AuNPs.

Après fonctionnalisation par le MHDA l'intensité du spectre des AuNPs sur verre augmente de 0.012 O.D. de même sur silicium le creux devient plus négatif. La LSPR a été mesurée directement sur le spectre sans ajustement mathématique. Dans le cas des AuNPs fonctionnalisées sur or, le décalage de la LSPR est de 5 nm et atteint 516 nm. Dans le cas des AuNPs sur silicium, le creux correspondant à la LSPR se décale également de 5 nm et passe à 523 nm.

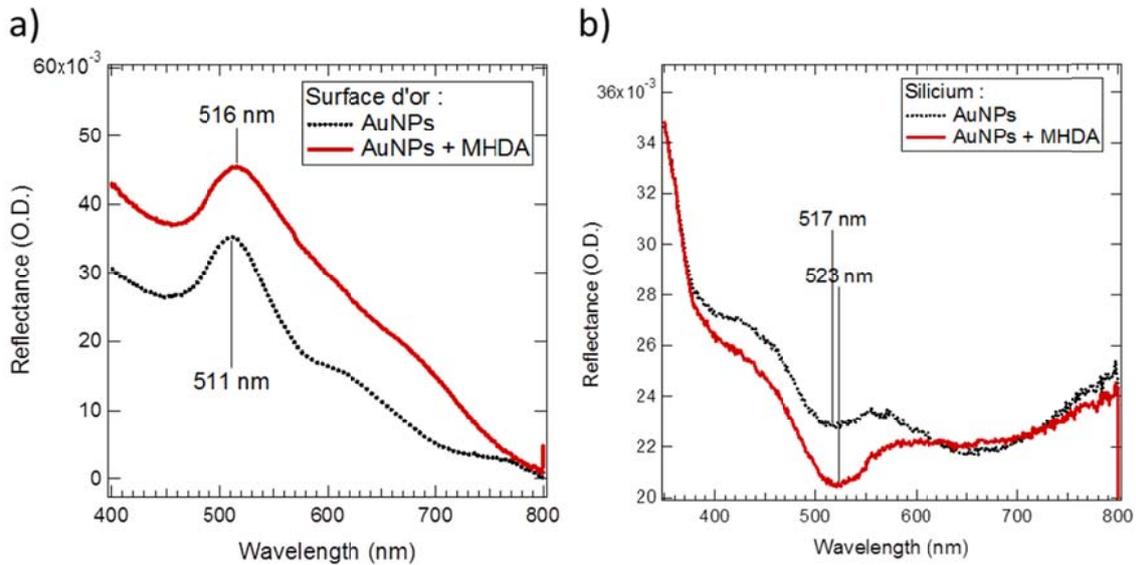


Figure 61 : spectres UV-vis en réflexion d'AuNPs ($D = 29 \text{ nm}$) greffées sur or a) et sur silicium b). Les spectres ont été enregistrés avant fonctionnalisation (pointillés noirs) et après fonctionnalisation par le MHDA (trait plein rouge). La LSPR est marquée pour chaque spectre.

III.1.3) Comparaison des décalages de la LSPR entre AuNPs en suspension et AuNPs supportées

Pour résumer, après fonctionnalisation des AuNPs par la molécule de MHDA, la LSPR se décale vers le rouge. Dans le cas des AuNPs fonctionnalisées et dispersées dans la suspension colloïdale, le décalage est de 3.53 nm. Pour les AuNPs supportées sur verre, or et silicium le décalage est plus élevé et vaut respectivement 6.5 nm, 5 et 5 nm. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les AuNPs ont été fonctionnalisées après leur greffage sur les surfaces. En effet, même si aucune modification de la densité de particule n'est observée après fonctionnalisation, l'immersion prolongée dans la solution de MHDA peut avoir légèrement modifié les distances entre particules. Cela peut entraîner un changement dans les contributions entre AuNPs isolées (le pic principal) et AuNPs couplées (l'épaulement dans le rouge) et ainsi donner un pic apparent dont le décalage est supérieur à celui des AuNPs en solution.

III.2. Post-fonctionnalisation avec la molécule AOT

La seconde fonctionnalisation étudiée est la 8-amino-1-octanethiol (AOT). La Figure 62 montre les spectres UV-vis d'AuNPs greffées sur verre et sur silicium, avant et après fonctionnalisation. Avant fonctionnalisation (Figure 62 a)) la forme et l'intensité du spectre sont très comparables à celles observées sur verre avant fonctionnalisation par le MHDA (voir Figure 60). Après fonctionnalisation par l'AOT (voir Figure 62), nous observons une modification moins forte du spectre, par comparaison à la fonctionnalisation avec le MHDA. La position de la LSPR des AuNPs sur verre a également été

mesurée avec un ajustement par une gaussienne. Sur 10% les plus intenses du pic LSPR entre 450 et 580 nm, l'ajustement donne respectivement pour les AuNPs non fonctionnalisées et fonctionnalisées, une position à 515.31 ± 0.03 nm et à 518.54 ± 0.05 nm. Le décalage mesuré du pic plasmon est donc de 3.23 nm. Lorsque l'ajustement du pic se fait sur 2% et 20 % du pic plasmon, les décalages mesurés sont respectivement de 2.72 nm et 3.77 nm. L'ajustement par une lorentzienne donne également les mêmes résultats. Pour résumer, la molécule d'AOT décale la LSPR des AuNPs sur verre de 3.2 nm en moyenne. Le décalage du pic LSPR sur silicium est difficilement mesurable à cause de sa faible intensité.

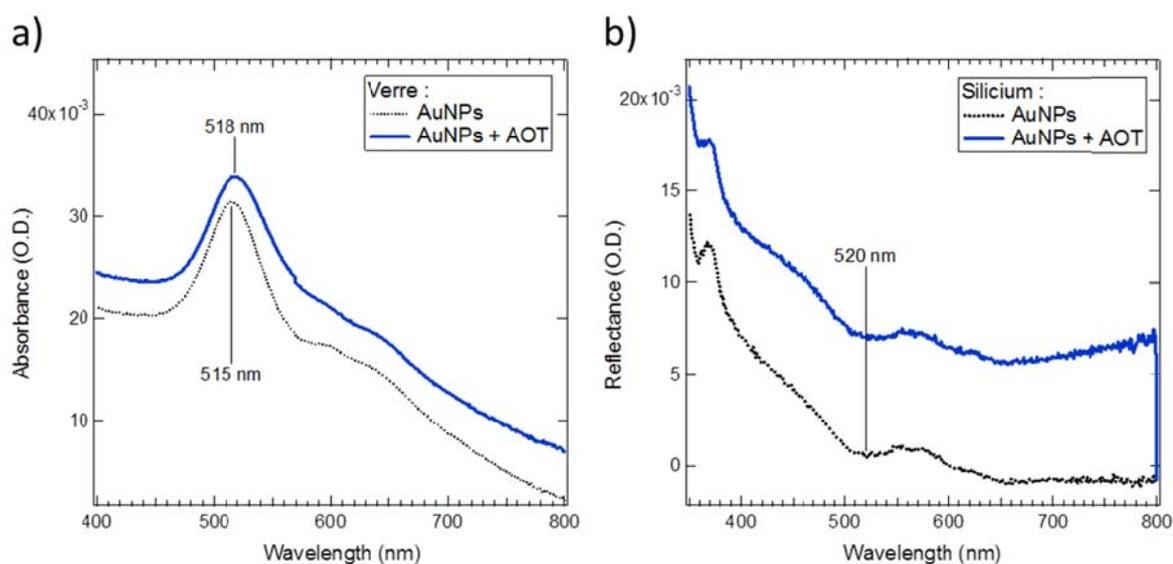


Figure 62 : réponse optique d'une surface de nanoparticules d'or avant (pointillés noirs) et après (trait plein vert) fonctionnalisation avec l'AOT (1h30, 10 mM). a) les AuNPs sont greffées sur du verre et b) sur du silicium.

III.3. Interaction des AuNPs avec le DDT

Pour la troisième fonctionnalisation nous avons utilisé le DDT pour fonctionnaliser des AuNPs greffées sur du verre et sur du silicium. La fonctionnalisation est réalisée en immergeant la surface avec les nanoparticules greffées pendant 1h30 dans une solution à 10 mM.

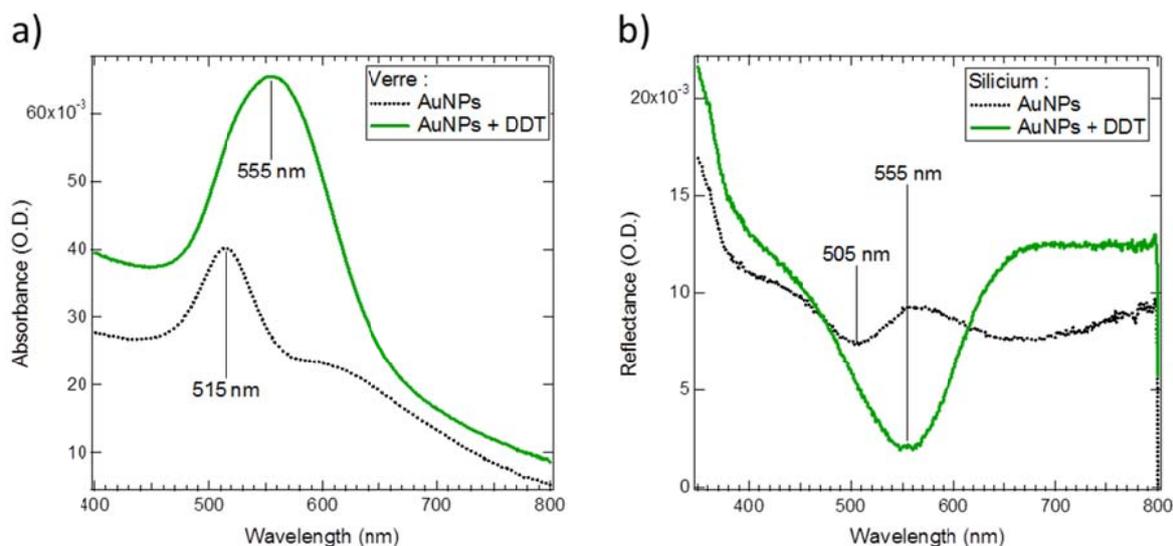


Figure 63 : réponse optique d'une surface de nanoparticules d'or avant (pointillés noirs) et après (trait plein vert) fonctionnalisation avec le DDT (1h30, 10 mM). a) les AuNPs sont greffées sur du verre et b) sur du silicium.

Le décalage du pic plasmon mesuré est de 40 nm pour les AuNPs greffées sur verre et de 50 nm pour les AuNPs sur silicium. L'indice de réfraction donné pour la molécule est de 1.457 et une monocouche se modélise par une pellicule moléculaire de 1 nm d'épaisseur autour de la nanoparticule. Un décalage spectral de 40-50 nm est bien supérieur à celui attendu pour une modification de l'indice optique de l'environnement des AuNPs. Il faut donc proposer une autre explication.

La variation d'indice du milieu environnant ne suffit pas à expliquer le décalage du pic plasmon et l'augmentation de l'intensité. Jusqu'à présent il apparaît que les deux molécules utilisées pour la fonctionnalisation (MHDA et AOT) interagissent avec les AuNPs en s'adsorbant sur leur surface sans vraiment modifier l'intégrité de leur structure ou leur greffage sur le substrat. Si les molécules de DDT lors de la fonctionnalisation ont modifié la forme des particules ou les ont déplacées sur la surface, créant ainsi une nouvelle structure plasmonique, alors la réponse optique peut s'en trouver modifiée.

Ainsi, afin d'étudier d'éventuelles modifications de morphologie de surface nous avons mesuré précisément par AFM l'effet de la fonctionnalisation par le DDT (voir Figure 64). Pour cela nous avons d'abord greffé des AuNPs sur du verre et réalisé une image par AFM de cette surface (Figure 64 a)). Nous pouvons constater qu'avant fonctionnalisation la surface est dense en particules. Par contre, après fonctionnalisation, nous pouvons constater que la surface a été complètement modifiée (voir Figure 64 b)) : il n'y a plus les AuNPs de 15 nm de diamètre mais des agrégats de plus de 100 nm de hauteur se sont formés.

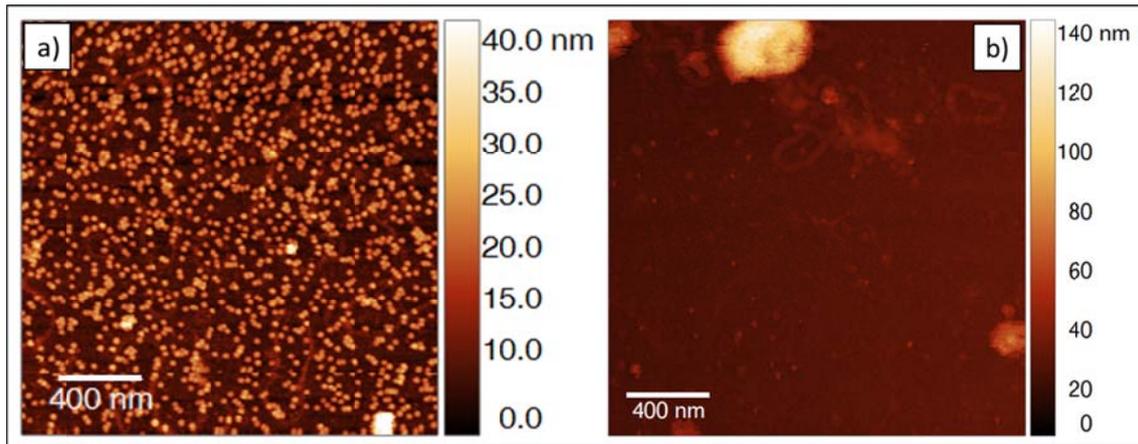


Figure 64 : images AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}$) d'AuNPs greffées sur verre a) avant fonctionnalisation b) après fonctionnalisation par le DDT.

Dans une publication de 2002, les auteurs ont montré par des mesures UV-vis et TEM des phénomènes similaires sur des colloïdes d'or en solution [23]. En ajoutant des alkanethiols (dont le DDT) en excès ils ont montré la transformation d'une suspension colloïdale polydispense avec des particules facettées de plusieurs dizaines de nanomètres en particules ayant une taille comprise entre 2 et 6 nm. Ce phénomène est appelé « digestive ripening ». Les petites particules formées s'assemblent ensuite en solution dans des structures plus larges relativement ordonnées. Ce sont ces assemblages de particules couplées entre elles qui dominent la position et la largeur du pic plasmon mesuré.

Il semble donc que dans le cas du DDT les décalages mesurés du pic plasmon soient dus à cet effet de « digestive ripening » où la morphologie des AuNPs greffées est complètement modifiée. Les structures formées de nanoparticules assemblées entre elles ont également des propriétés plasmoniques gouvernées par le couplage entre ces particules. Pour la suite de notre étude sur les propriétés de travail de sortie des AuNPs fonctionnalisées, nous n'avons pas étudié la fonctionnalisation DDT à cause des modifications profondes des structures que cette molécule entraîne. Il faudrait certainement utiliser une chimie de greffage plus robuste des nanoparticules sur le substrat et recourir à des particules plus stables pour étudier la fonctionnalisation par le DDT. Cela dépasse le cadre de notre étude.

IV. Conclusion

Pour conclure nous avons mesuré la signature plasmonique de monocouches d'AuNPs greffées sur trois substrats : verre, silicium et or. Dans le cas d'un substrat de verre où la mesure est réalisée en transmission, la LSPR correspond à sa forme caractéristique, attendue, comme celle montrée pour les AuNPs dispersées dans de l'eau (voir Chapitre 2). Dans ce cas-ci des AuNPs sur verre, la LSPR forme un pic à 517 nm et le modèle électrostatique reproduit très bien la forme, la position et l'intensité du pic. Par contre dans le cas des spectres en réflexion la situation devient plus complexe. Pour les AuNPs greffées sur or, la forme générale du spectre est celle attendue avec un pic à 511 nm, mais l'intensité ne correspond pas. Nous avons alors eu recours à une autre approche de modélisation basée sur l'approximation du milieu effectif et le calcul de l'intensité du faisceau traversant ou étant réfléchi par les différentes couches minces. Ce modèle FMG reproduit bien les mesures expérimentales de réflexion sur or. Il se révélera particulièrement efficace pour modéliser la réponse plasmon des AuNPs greffées sur silicium. En effet pour les AuNPs sur Si, le spectre de réflectivité différentielle en incidence quasi-normale présente une forme singulière, avec un creux autour de 500 nm, peu intense. La forme particulière du spectre est fortement liée à l'angle de mesure : lorsque l'incidence du faisceau lumineux redevient rasante, le spectre retrouve sa forme habituelle.

Puis nous avons mesuré la cinétique d'adsorption de la molécule de MHDA sur les AuNPs en suspension colloïdale, via des mesures de spectroscopie UV-vis. Ces résultats montrent que la fonctionnalisation complète des AuNPs est atteinte en quelques minutes, pour des concentrations de l'ordre du mM.

Et enfin nous avons étudié la post-fonctionnalisation des AuNPs greffées sur les surfaces avec des concentrations et des temps d'immersion élevés pour obtenir une fonctionnalisation complète. La fonctionnalisation avec la molécule de MHDA montre un décalage de la LSPR de 6.5 nm vers le rouge. Ce décalage est supérieur à celui obtenu pour les AuNPs en solution (3.54 nm) à cause des effets de couplage électromagnétique entre les particules qui n'interviennent pas lorsque les AuNPs sont en suspension colloïdale. La fonctionnalisation avec la molécule AOT provoque également un décalage de la LSPR des AuNPs sur verre égal à 3.2 nm. Même si nous n'avons pas accès à la densité exacte de molécules à la surface de la nanoparticule, nous savons que pour ces concentrations et temps d'immersion, la fonctionnalisation des AuNPs est complète et que la densité d'AuNPs greffées sur les substrats n'est pas modifiée par la fonctionnalisation.

Sur ce dernier point, ce n'est pas le cas de la fonctionnalisation avec le DDT. Lors de la fonctionnalisation par le DDT, la structure des AuNPs greffées sur la surface s'en trouve complètement perturbée, avec la formation de très petites AuNPs assemblées entre elles. De ce fait, la molécule de DDT ne sera pas utilisée pour l'étude du travail de sortie des AuNPs fonctionnalisées et supportées, lors du prochain chapitre.

V. Références

- [1] O. Pluchery, E. Lacaze, M. Simion, M. Miu, A. Bragaru, and A. Radoi, "Optical characterization of supported gold nanoparticles for plasmonic biosensors," in *Semiconductor Conference (CAS), 2010 International*, 2010, vol. 01, pp. 159–162.
- [2] K. C. Grabar, R. G. Freeman, M. B. Hommer, and M. J. Natan, "Preparation and Characterization of Au Colloid Monolayers," *Anal. Chem.*, vol. 67, no. 4, pp. 735–743, Feb. 1995.
- [3] K.-H. Su, Q.-H. Wei, X. Zhang, J. J. Mock, D. R. Smith, and S. Schultz, "Interparticle Coupling Effects on Plasmon Resonances of Nanogold Particles," *Nano Letters*, vol. 3, no. 8, pp. 1087–1090, Aug. 2003.
- [4] A. M. Funston, C. Novo, T. J. Davis, and P. Mulvaney, "Plasmon Coupling of Gold Nanorods at Short Distances and in Different Geometries," *Nano Letters*, vol. 9, no. 4, pp. 1651–1658, Apr. 2009.
- [5] J. C. M. Garnett, "Colours in Metal Glasses and in Metallic Films," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 203, no. 359–371, pp. 385–420, Jan. 1904.
- [6] S. Berthier, "Anisotropic effective medium theories," *Journal de Physique I*, vol. 4, no. 2, p. 16, 1994.
- [7] L. Bossard-Giannesini, H. Cruguel, E. Lacaze, and O. Pluchery, "Plasmonic properties of gold nanoparticles on silicon substrates: Understanding Fano-like spectra observed in reflection," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 11, p. 111901, Sep. 2016.
- [8] T. Yamaguchi, S. Yoshida, and A. Kinbara, "Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films," *Thin Solid Films*, vol. 21, no. 1, pp. 173–187, Mar. 1974.
- [9] D. Bedeaux and J. Vlieger, *Optical Properties of Surfaces*. World Scientific, 2004.
- [10] J. Toudert, L. Simonot, S. Camelio, and D. Babonneau, "Advanced optical effective medium modeling for a single layer of polydisperse ellipsoidal nanoparticles embedded in a homogeneous dielectric medium: Surface plasmon resonances," *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 4, p. 045415, Jul. 2012.
- [11] Y. Battie, A. En Naciri, W. Chamorro, and D. Horwat, "Generalized Effective Medium Theory to Extract the Optical Properties of Two-Dimensional Nonspherical Metallic Nanoparticle Layers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 9, pp. 4899–4905, Mar. 2014.
- [12] Born, Max and Wolf Emil, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light.*, 7th ed. Cambridge University Press, 1999.
- [13] O. Pluchery and J.-M. Costantini, "Infrared spectroscopy characterization of 3C-SiC epitaxial layers on silicon," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, no. 49, p. 495101, 2012.
- [14] Y. J. Chabal, "Surface infrared spectroscopy," *Surface Science Reports*, vol. 8, no. 5, pp. 211–357, May 1988.
- [15] A. Debelle *et al.*, "Characterization and modelling of the ion-irradiation induced disorder in 6H-SiC and 3C-SiC single crystals," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, no. 45, p. 455408, 2010.
- [16] E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*. Orlando: Academic Press, 1985.
- [17] P. G. Etchegoin, E. C. L. Ru, and M. Meyer, "An analytic model for the optical properties of gold," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 16, p. 164705, Oct. 2006.
- [18] C. S. Weisbecker, M. V. Merritt, and G. M. Whitesides, "Molecular Self-Assembly of Aliphatic Thiols on Gold Colloids," *Langmuir*, vol. 12, no. 16, pp. 3763–3772, Jan. 1996.
- [19] C. Vericat, M. E. Vela, and R. C. Salvarezza, "Self-assembled monolayers of alkanethiols on Au(111): surface structures, defects and dynamics," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 18, pp. 3258–3268, Aug. 2005.
- [20] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.

-
- [21] S. Techane, D. R. Baer, and D. G. Castner, "Simulation and Modeling of Self-Assembled Monolayers of Carboxylic Acid Thiols on Flat and Nanoparticle Gold Surfaces," *Anal. Chem.*, vol. 83, no. 17, pp. 6704–6712, Sep. 2011.
- [22] W. L. Watkins, "Study and development of localised surface plasmon resonance based sensors using anisotropic spectroscopy," Sorbonne Université, Paris, 2018.
- [23] B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensen, and K. J. Klabunde, "Digestive Ripening of Thiolated Gold Nanoparticles: The Effect of Alkyl Chain Length," *Langmuir*, vol. 18, no. 20, pp. 7515–7520, Oct. 2002.

Chapitre 5 : Mesures KPFM du travail de sortie de nanoparticules d'or fonctionnalisées

Dans le chapitre 3 nous avons mesuré par KPFM et par UPS les modifications du travail de sortie de surfaces d'or planes induites par une fonctionnalisation chimique. Dans ce chapitre le travail de sortie des nanoparticules d'or (AuNPs) greffées sur or et fonctionnalisées par des molécules organo-sulfurées est mesuré en KPFM. Deux types de fonctionnalisations vont être étudiées : la molécule de 16-mercaptophexadecanoic acid (MHDA) et la molécule de 8-amino-1-octanethiol (AOT). La molécule de DDT n'est pas étudiée à cause des complexités de fonctionnalisation expliquées dans le chapitre 4 (III.3.). Ces mesures vont permettre d'une part de mettre en évidence l'effet de la fonction chimique sur le travail de sortie d'une nanoparticule et d'autre part de montrer que cet effet de ligand est couplé à un effet de la taille de la nanoparticule.

De plus ces mesures sur des nano-objets exploitent les capacités de résolution spatiale et de stabilité de l'AFM-KPFM pour la mesure du travail de sortie (à la différence du Chapitre 3 sur les surfaces d'or planes fonctionnalisées). Ce sont parmi les premières mesures de travaux de sortie réalisées et exploitées sur cet appareil dans notre équipe [1]. Ces mesures utilisent un mode de mesure en double passage (voir Chapitre 2 :IV). L'appareil permet plusieurs autres modes de fonctionnement mais compte tenu du temps nécessaire à la préparation des échantillons nous avons dû nous concentrer sur ce seul mode.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux mesures de travail de sortie des AuNPs non fonctionnalisées. Ces mesures ont pour but de valider les hypothèses de départ sur nos systèmes d'interfaces complexes d'AuNPs sur or, ainsi que les conditions expérimentales de mesure. La seconde partie porte sur la mesure et l'analyse des travaux de sortie des AuNPs après fonctionnalisation par MHDA et AOT.

I. Travail de sortie d'AuNPs non fonctionnalisées

I.1. Fabrication d'une interface complexe contenant des AuNPs

Dans cette première partie nous allons étudier le travail de sortie des AuNPs non fonctionnalisées contenues dans une structure d'interface complexe identique à celle schématisée en Figure 65. Dans cette interface les AuNPs ont été greffées sur une surface d'or par une couche moléculaire auto-assemblée (SAM) d'hexanedithiol (HdT). Le protocole de préparation de la SAM est celui développé dans le chapitre 3. Pour l'adsorption des AuNPs, la surface d'or fonctionnalisée par la SAM d'HdT a été immergée immédiatement après rinçage dans un mélange équimolaire de 3 suspensions colloïdales correspondant à trois gammes de diamètres différents : 15 nm, 20-30 nm et > 40 nm. Le temps d'immersion des substrats est de 45 min. À noter que la suspension colloïdale d'AuNPs de diamètre > 40 nm ne produit pas uniquement des AuNPs sphériques mais aussi des AuNPs en formes de larges plaquettes. Le cas de ces nanoparticules sera rediscuté dans la seconde partie (voir II.3).

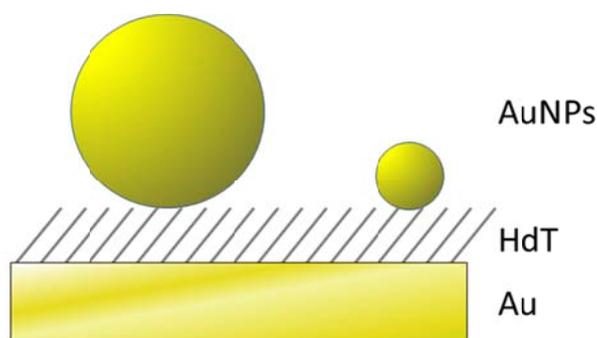


Figure 65 : schéma de l'interface complètes d'AuNPs de tailles variant de 15 à 60 nm greffées sur une surface d'or reconstruite par une couche moléculaire auto-assemblée (SAM) d'hexanedithiol (HdT).

La structure de ces interfaces est élaborée car elle requiert l'assemblage réussi de 5 étapes de fabrication. Or, comme cela a été expliqué dans les chapitres précédents, nous avons réalisé toutes ces étapes au laboratoire : le dépôt d'or pour le substrat, la reconstruction, la fonctionnalisation par la couche d'accroche d'HdT, les synthèses préalables des différentes suspensions colloïdales de nanoparticules, leur greffage et enfin leur fonctionnalisation. Pour assurer le succès de chacune des étapes, des méthodes de contrôle avec des échantillons de tests, principalement par microscopie AFM ont été mises en place systématiquement. Cependant ces méthodes sont coûteuses en temps, et la multiplication des procédés augmente considérablement le risque de ne pas aboutir à une interface complète. Le temps nécessaire à la fabrication d'une interface complexe est au minimum de plusieurs jours. La réalisation de la première interface a par exemple demandé la fabrication d'une vingtaine d'échantillons.

I.2. Mesure AFM-KPFM

Le travail de sortie des AuNPs non fonctionnalisées greffées sur une surface d'or a ensuite été mesuré en KPFM. Une image AFM-KPFM de cette interface complexe est présentée en Figure 66. Malgré la présence d'un effet de pointe manifeste dû à l'adsorption d'une impureté, ces images

décrivent bien les effets de potentiels attendus sur ces systèmes. La déformation de la pointe par interaction trop forte avec le substrat est très peu probable car la force appliquée est contrôlée en chaque point et est limitée par une valeur seuil (voir spécificités du mode *PeakForce* dans le Chapitre 2 :III.1). Sur l'image a) de la topographie nous pouvons observer les AuNPs de différentes tailles greffées sur la surface d'or.

1.2.1) Analyse de la morphologie de la surface

Pour cette surface les facettes créées par la reconstruction sont plus nettes : les bords ne présentent pas la rugosité montrée dans le chapitre 3. L'explication la plus probable de cette morphologie de surface particulière provient de la température atteinte lors du flammage (voir Chapitre 3 :I.2). Cependant, malgré la reproduction la plus fidèle des conditions expérimentales, rien ne garantit l'obtention de cette même morphologie de surface. En effet comme cette étape de la préparation de surface est réalisée « à la main » et sans contrôle instrumental de température, des reconstructions de surface très différentes peuvent être obtenues.

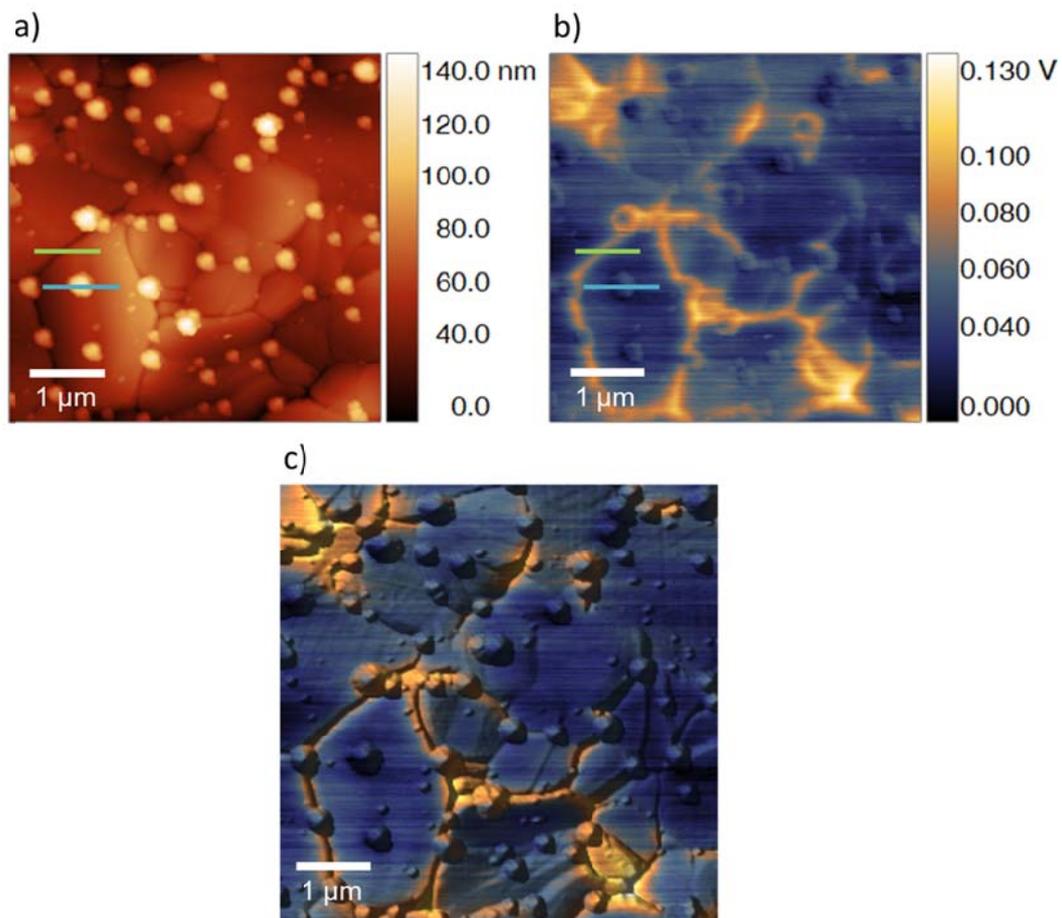


Figure 66 : images AFM-KPFM ($5 \times 5 \mu\text{m}$) de l'interface complexe d'AuNPs sur or non fonctionnalisées, LSH = 30 nm : a) topographie et b) potentiel. Les deux profils marqués en vert entre les deux facettes et en bleu sur la AuNP correspondent à ceux tracés en Figure 67. L'image c) ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) est une vue 3D en projection orthographique : un éclairage artificiel est ajouté pour mettre en évidence le relief de la topographie de surface provenant de l'image a), et le dégradé de couleur correspond à celui de l'image KPFM en potentiel b).

Sur la surface présentée en Figure 66 nous pouvons observer que les AuNPs sont déposées de façon aléatoire sur la surface : sur les bords ou au milieu des facettes. La densité d'AuNPs à la surface est de $17 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$. Pour un temps d'immersion identique, cette densité est très inférieure à celle mesurée sur des AuNPs Turkevich d'environ 16 nm de diamètre (388 nm^{-2} , voir chapitre 3) et également inférieure à celle mesurée des AuNPs d'environ 30 nm (55 nm^{-2} , voir chapitre 4). Les densités nominales pour ces AuNPs sont résumées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : tableau des densités d'AuNPs greffées sur une surface d'or par une SAM d'HdT par immersion de la surface pendant 45 min.

Diamètre (nm)	Densité (μm^{-2})
~16	388
~30	55
~15 à 60	17

Dans notre étude nous avons choisi de réaliser des échantillons comportant un mélange d'AuNPs de différentes tailles greffées sur la même surface plutôt que plusieurs surfaces comportant des diamètres identiques d'AuNPs afin que les conditions environnementales de fonctionnalisation et de mesure soient les mêmes pour toute la gamme de diamètres.

1.2.2) Paramètres de mesure du travail de sortie des AuNPs en KPFM-AM sous atmosphère ambiante : détermination des valeurs optimales

Sur la Figure 66 b) le potentiel mesuré en KPFM va permettre de déterminer le travail de sortie des AuNPs non fonctionnalisées. Tout d'abord concernant le substrat d'or plan polycristallin nous pouvons constater que le potentiel mesuré sur les bords des facettes est plus élevé que celui au centre. Ensuite nous pouvons observer des zones où le potentiel est localement plus élevé, comme en bas à droite de la surface. Ces zones de potentiel localement plus élevé de plusieurs dizaines de mV ne sont pas des artefacts de mesure liés à des variations de topographie car d'autres zones présentant les mêmes reliefs ne montrent pas cette variation de potentiel. Cela s'observe de façon plus évidente sur la Figure 66 c). À cause de la complexité de la fabrication de la surface, plusieurs facteurs peuvent expliquer ces variations locales du potentiel de la surface d'or : une reconstruction de surface différente due au flammage ou encore un arrangement différent des molécules de la SAM d'HdT.

Réglage du LSH et résolution latérale en CPD

Lors de la mesure KPFM il y a un paramètre qui nécessite une attention particulière. C'est la hauteur à laquelle la pointe mesure le potentiel de surface (LSH pour « Lift Scan Height »). Cette hauteur est déterminante à la fois pour la résolution latérale du KPFM et à la fois pour la sensibilité du KPFM [2]. En effet plus la pointe est proche de la surface, plus l'extrémité de la pointe détecte les forces électrostatiques de l'objet situé juste en dessous sans détecter les forces électrostatiques autour. Cependant des artefacts de mesure sont également attendus si la distance devient trop petite. Afin de déterminer la hauteur de travail de la pointe deux zones de l'image (de la Figure 66) sont analysées et les profils en potentiel correspondant sont tracés sur la Figure 67. La première zone, en vert sur la Figure 66 est une frontière entre deux facettes (voir Figure 67 a)), et la seconde, en bleu sur la Figure 66, est une AuNP de 52 nm de diamètre (voir Figure 67 b)). Pour les deux zones, le profil est tracé dans trois conditions de mesure différentes, c'est-à-dire à trois valeurs de LSH différentes :

10 nm, 20 nm et 30 nm (3 images de la surface ont donc été réalisées). Le but est de déterminer quels peuvent être les artefacts de mesure induits par la distance pointe échantillon (LSH) lors du second passage de la mesure KPFM. Sur les profils tracés en pointillés verts sur le bord des facettes en Figure 67, la profondeur du « fossé » entre les facettes est de 8.7 nm pour une largeur d'environ 200 nm. Le potentiel correspondant est calculé comme la différence entre le potentiel au fond du « fossé », et le potentiel sur la facette à 400 nm de ce fossé. Pour une LSH=30 nm la différence de potentiel mesurée est de 40 mV. Lorsque la pointe effectue la mesure plus près de la surface, la différence de potentiel est plus élevée à 44 mV et à une LSH=10 nm elle passe à 54 mV. Donc ces mesures montrent bien que plus la distance pointe-surface est faible, plus la différence de potentiel est élevée. En effet plus la distance pointe-surface est faible, plus l'interaction est concentrée à l'extrémité de la pointe ce qui a pour effet d'augmenter la résolution spatiale, c'est-à-dire de moins moyenner le potentiel de la zone la plus proche de l'extrémité de la pointe avec les potentiels de surface situés autour. Par la suite, lors des mesures effectuées sur nos échantillons, acquérir une image KPFM avec une LSH inférieure à 10 nm s'est révélé impossible car le potentiel mesuré était erratique d'une ligne à l'autre. Ce comportement est observé lorsque la pointe percute la surface de l'échantillon, entraînant un contact électrique et une modification des répartitions de charges [3]. De plus ces points de contact avec le substrat ont pour effet de faire adhérer des impuretés sur le bout de la pointe et d'ainsi détériorer l'image de la morphologie et l'image du potentiel.

La résolution en potentiel est le résultat de plusieurs facteurs : la distance pointe-échantillon (LSH), la géométrie de la pointe et la morphologie de la surface. La LSH doit être réglée à la valeur la plus faible possible, tout en évitant les chocs pointe-surface. La pointe est caractérisée par son rayon de courbure et l'échantillon par le rayon typique de sa rugosité. En matière de résolution, la géométrie de la zone de contact pointe-échantillon est essentielle : il faut tendre vers une situation où le rayon de la pointe est du même ordre de grandeur que la rugosité typique.

Dans notre configuration expérimentale le rayon nominal de pointe est de 25 nm. Ainsi la meilleure résolution latérale en potentiel que nous pouvons obtenir pour une LSH=20 nm peut être estimée à ~20 nm pour une surface de rugosité typique de 20 nm. Pour le cas de nanoparticules dispersées sur une surface « lisse » (c'est-à-dire de rugosité RMS de quelques nanomètres), la résolution latérale est améliorée car lorsque la pointe se situe au-dessus de la nanoparticule, elle n'est que très faiblement influencée par les forces électrostatiques de la surface. On peut estimer améliorer la résolution latérale en potentiel à 10 nm.

Influence des effets capacitifs

Nous pouvons observer sur l'image en potentiel (Figure 66 b)) que toutes les nanoparticules présentent un ombrage orienté dans le même sens pour toutes les nanoparticules. Ce type d'observations « périodiques » sur des images AFM-KPFM peut en général être attribué à un artefact de mesure créé par la pointe. Sur le profil de la nanoparticule tracé en Figure 67 b) le potentiel mesuré a une forme dérivée centrée sur la particule. Pour chaque AuNP la différence de potentiel ΔV est mesurée. ΔV est défini comme la différence entre le potentiel au centre de la particule et le potentiel sur le substrat à une distance de 400 nm de la particule (sur la même ligne de mesure). En mesurant ΔV à partir des profils de la Figure 67 b) pour les LSH de 10, 20 et 30 nm, nous obtenons respectivement 17.2, 11.2 et -5.1 mV. Nous avons vu précédemment (voir Chapitre 2 :IV) que la force

électrostatique était proportionnelle à $\partial C/\partial z$. Sur la AuNP de 52 nm, si LSH=10 nm la variation de topographie vue par la pointe est abrupte et crée la variation de potentiel observée et cet ombrage sur la AuNPs observé sur l'image de la Figure 66 b). Pour les mesures présentées par la suite, la LSH choisie vaut 20 nm afin de faire un compromis pour minimiser ces effets capacitifs et garantir la meilleure résolution possible.

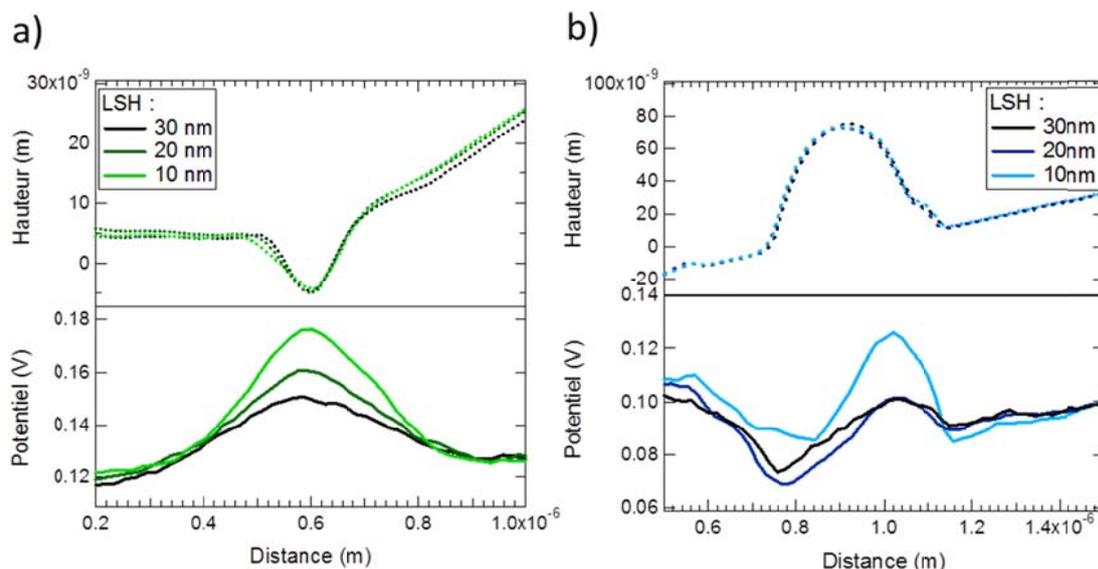


Figure 67 : profils de hauteur et de potentiel réalisés sur une frontière entre deux facettes (a) et sur une nanoparticule (b) pour trois hauteurs de LSH de la pointe différentes : 10 nm (couleur claire), 20 nm (couleur foncée) et 30 nm (noir).

Vitesse de balayage

Pour les mesures AFM-KPFM sur les interfaces complexes, plusieurs vitesses de balayage de la pointe ont été testées mais aucune influence sur la mesure du potentiel n'a été relevée, tant que la vitesse n'altère pas la topographie. C'est-à-dire que si la vitesse est trop élevée, lorsque la pointe passe un obstacle sur la topographie, par exemple une nanoparticule, alors elle ne rentre pas immédiatement en contact avec le substrat et reste suspendue sur une certaine distance. Cela se manifeste par des traînées unidirectionnelles derrière chaque objet en relief et c'est un phénomène bien connu en microscopie AFM. Pour les images présentées dans ce chapitre, une vitesse peu élevée de 0.5 Hz a été choisie.

I.3. Évolution du travail de sortie en fonction du diamètre des AuNPs

Le potentiel des AuNPs non fonctionnalisées a donc été mesuré selon la méthode décrite précédemment avec une LSH=20 nm. Ce potentiel a ensuite été converti en travail de sortie. En admettant que le travail de sortie d'une surface d'or fonctionnalisée par une SAM d'HdT qui a été en contact prolongé avec l'air est de $\Phi_{HdT} = 4.70$ eV (voir chapitre 3, Tableau 8), le travail de sortie de la AuNP est alors :

$$\Phi_{AuNP} = |e| \cdot \Delta V + \Phi_{HdT} \quad (28)$$

En traçant le travail de sortie de chaque AuNP en fonction de son diamètre nous obtenons la Figure 68. L'échelle choisie dans ce graphique pour tracer le travail de sortie des AuNPs permettra dans la seconde partie de mettre en évidence les effets des fonctionnalisations moléculaires. Les points de mesures qui ont été obtenus et qui sont présentés en Figure 68 proviennent de quatre images de deux échantillons différents.

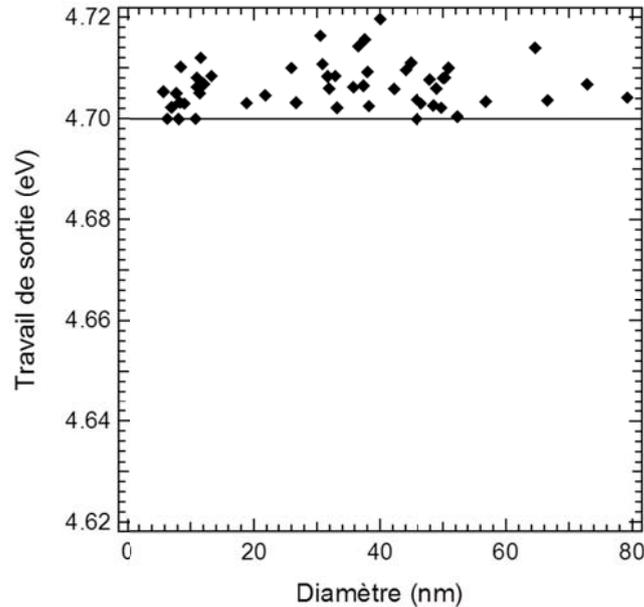


Figure 68 : travaux de sortie des AuNPs non-fonctionnalisées en fonction de leur diamètre. LSH=20 nm. La valeur de 4.70 eV indiquée par la ligne horizontale représente le travail de sortie de la surface d'or fonctionnalisée par l'hexanedithiol (HdT).

Tout d'abord nous pouvons constater qu'il n'y a pas d'évolution du travail de sortie des AuNPs en fonction de leur taille, pour une gamme de taille allant de 10 à 80 nm. Ceci est cohérent avec notre hypothèse de départ pour laquelle l'effet de taille des AuNPs sur leur travail de sortie intervient pour des diamètres compris entre 2 et 20 nm ; au-delà il devient négligeable (voir Chapitre 1 :IV).

Ensuite pour tous les diamètres compris entre 20 et 60 nm les travaux de sortie mesurés sont tous proches du travail de sortie du substrat Au-HdT : $\Phi_{Au}^{HdT} = 4.70$ eV. De même pour les quelques particules sphériques de plus de 60 nm présentes sur la surface. Nous avons vu aussi précédemment que le travail de sortie d'une surface d'or polycristalline en contact avec l'air était de $\Phi_{Au}^{évap} = 4.72$ eV (voir chapitre 3, Tableau 8). En admettant que le travail de sortie des AuNPs que nous avons synthétisées ont un travail de sortie proche de celui d'une surface d'or polycristalline, les valeurs obtenues comprises entre 4.70 et 4.72 eV sont tout à fait cohérentes.

Dans le système d'interface complexe d'AuNPs non fonctionnalisées greffées sur or il n'y a donc pas de variation du travail de sortie en fonction de la taille de la particule. De plus dans ce système le travail de sortie mesuré sur la nanoparticule non-fonctionnalisée est très proche du travail de sortie de la surface d'or polycristalline. Cela indique que le substrat de la nanoparticule ne modifie pas son travail de sortie. Il n'y a donc ni effet de taille de la particule ni effet de substrat. Cette interface

complexe constitue donc un système de mesure de référence pour étudier uniquement l'effet de la fonctionnalisation chimique sur le travail de sortie des AuNPs.

II. Travail de sortie des nanoparticules fonctionnalisées

II.1. Fonctionnalisation par MHDA des AuNPs supportées

À partir de l'interface précédente, les AuNPs greffées sur or ont ensuite été fonctionnalisées par immersion du substrat avec la même méthode que celle décrite pour les mesures optiques (voir Chapitre 4 :III). Les paramètres de fonctionnalisation sont aussi identiques à ceux employés pour fonctionnaliser les surfaces d'or planes du Chapitre 3. Une fois l'immersion terminée et le rinçage effectué, l'interface complexe présente théoriquement une structure similaire à celle présentée en Figure 69. Nous supposons que dans cette structure la densité de la SAM d'HdT est déjà saturée. De plus les liaisons que forment les molécules d'HdT avec l'or sont bien plus fortes que celles formées par les molécules de citrate (surfactant des AuNPs) et la nanoparticule. Ainsi les molécules de MHDA ne peuvent se greffer que sur la surface des AuNPs par échange de ligands. Le nombre de molécules de MHDA pouvant s'intercaler dans la SAM d'HdT est considéré comme négligeable. Avec le temps d'immersion et la concentration utilisés (1h30 et 10 mM) la saturation de la surface des AuNPs est atteinte, comme cela a été montré optiquement dans le chapitre précédent.

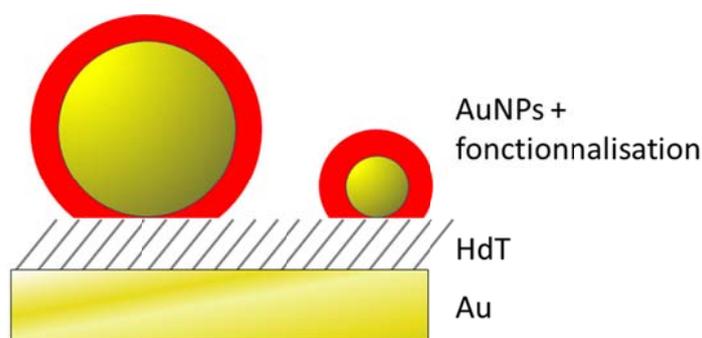


Figure 69 : schéma de l'interface complète d'AuNPs de différentes tailles greffées sur or puis fonctionnalisées avec MHDA.

Immédiatement après la fonctionnalisation, l'interface complexe a été étudiée par AFM-KPFM. Les mesures ont été réalisées sous atmosphère ambiante, sans contrôle particulier de l'humidité. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3 toutes les SAM de chaînes alcanes thiolées subissent un vieillissement inéluctable qui se traduit par une modification du travail de sortie. Le même phénomène doit nécessairement se produire sur les AuNPs fonctionnalisées mais nous ne l'avons pas étudié. Les mesures présentées ici ont été réalisées immédiatement après fonctionnalisation pour minimiser ce vieillissement. Lors des mesures, entre les premières images et les dernières images réalisées, aucune modification majeure du potentiel mesuré n'a été observée.

Une image des AuNPs fonctionnalisées par MHDA et greffées sur or est présentée en Figure 70. L'image provient du même échantillon que celui montré en Figure 66 avant fonctionnalisation.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4 la post-fonctionnalisation des AuNPs ne provoque pas leur désorption et la densité surfacique reste identique à celle avant fonctionnalisation ($17 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$) (voir Figure 70 a)). La surface d'or a conservé cet aspect facetté avec des bords de facettes lisses.

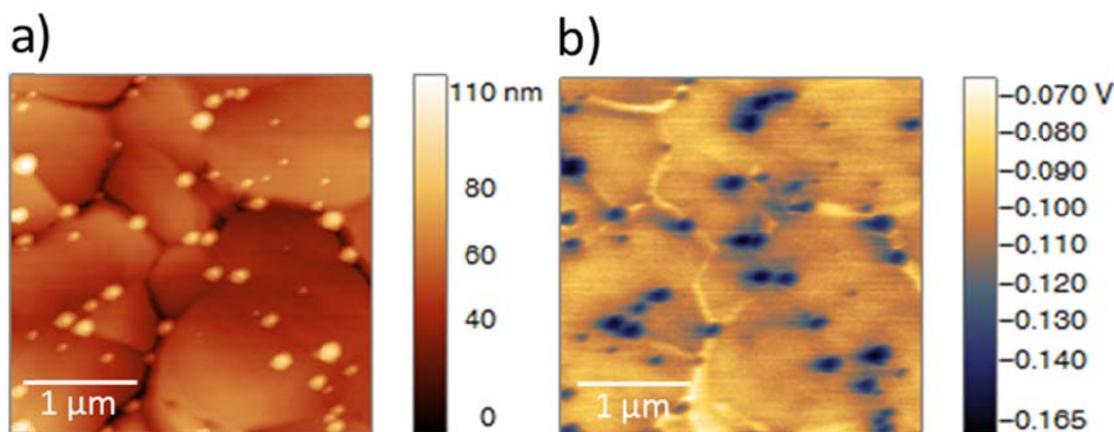


Figure 70 : images AFM-KPFM ($3 \times 3 \mu\text{m}$) d'AuNPs fonctionnalisées par la molécule MHDA : a) topographie (nm) et b) potentiel (V). LSH=20 nm

Pour les images KPFM, comme pour les AuNPs non fonctionnalisées nous avons effectué la mesure avec une LSH=20 nm. Nous pouvons tout d'abord observer que les bords des facettes ont un potentiel environ 15 mV plus élevé que le milieu des facettes ; cette différence de potentiel est identique à celle mesurée sur la surface avec les AuNPs non fonctionnalisées (voir Figure 66). Cela nous confirme que la fonctionnalisation n'a pas modifié le substrat et que les molécules de MHDA ne se sont pas adsorbées sur la SAM d'HdT.

L'effet principal de la fonctionnalisation chimique a lieu sur les AuNPs. Le potentiel mesuré sur les AuNPs a été fortement modifié par comparaison au potentiel des AuNPs non fonctionnalisées : le potentiel des AuNPs est négatif par rapport à celui de la surface d'or modifiée par HdT. Ainsi, après la fonctionnalisation chimique par le MHDA le potentiel de surface des AuNPs a diminué. Cette modification de potentiel par les AuNPs fonctionnalisées est assez faible, de l'ordre de quelques dizaines de mV, et va être analysée plus en détail dans la partie suivante.

II.2. Mesure du travail de sortie des AuNPs fonctionnalisées par MHDA en fonction de leur diamètre

II.2.1) Valeur du travail de sortie d'AuNPs fonctionnalisées par du MHDA

Pour chaque AuNP son diamètre ainsi que le ΔV associé a été mesuré avec la méthode employée précédemment pour les AuNPs non fonctionnalisées. ΔV a ensuite été converti en travail de sortie à l'aide de l'équation (28) et tracé en fonction du diamètre (en nm) de chaque particule sur la Figure 71 (carrés rouges).

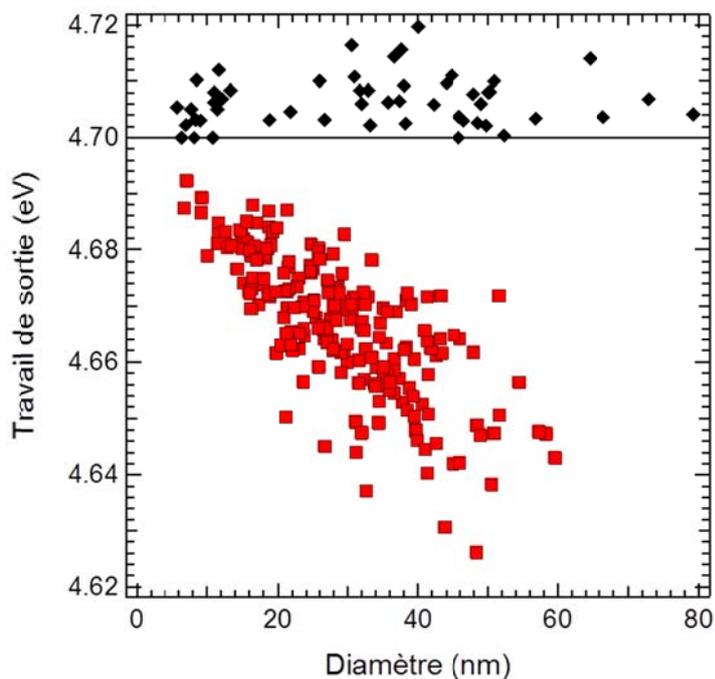


Figure 71 : travail de sortie des AuNPs non fonctionnalisées (losanges noirs) et des AuNPs fonctionnalisées par MHDA (carrés rouges) en fonction de leur diamètre. Pour cette fonctionnalisation la pente peut être évaluée à $-1.05 \text{ meV} \cdot \text{nm}^{-1}$.

Nous constatons que la fonctionnalisation des AuNPs par la molécule MHDA diminue bien le travail de sortie des AuNPs. Cette mesure est cohérente avec les mesures sur les surfaces d'or planes où le travail de sortie diminuait en passant de $\Phi_{Au}^{HdT} = 4.70 \text{ eV}$ à $\Phi_{Au}^{MHDA} = 4.42 \text{ eV}$ (voir chapitre 3 Tableau 8). Cela indique que l'organisation des molécules de MHDA sur la surface de la AuNP est similaire à celle obtenue sur les surfaces planes et forme un dipôle de surface total dans le même sens que celui sur la surface plane.

II.2.2) Évaluation du diamètre critique

La diminution de travail de sortie mesurée est également fonction de la taille des AuNPs : plus la AuNP est grande, plus son travail de sortie diminue. En extrapolant cette tendance, on s'attend à ce que le travail de sortie d'une nanoparticule de rayon infini rejoigne celui d'une surface plane, c'est-à-dire tende vers la valeur de 4.42 eV . Avec nos données nous pouvons modéliser cette évolution par une exponentielle. Le choix d'une modélisation par une exponentielle reste arbitraire à ce stade mais il est motivé par l'aspect linéaire de l'évolution présentée sur la Figure 71 et par l'intuition d'un comportement asymptotique. Nous ajustons donc l'expression suivante à nos données :

$$\Phi(r) = \Phi_{Au}^{MHDA} - \Delta\Phi \cdot e^{-\left(\frac{r}{r_0}\right)} \quad (29)$$

où $\Delta\Phi = \Phi_{Au}^{MHDA} - \Phi_{Au}^{HdT}$, r est le rayon de la particule et $r_0 = 115 \pm 2 \text{ nm}$, une constante. Le résultat de cette modélisation est donné en Figure 72 (trait plein rouge). Cette constante r_0 est très instructive car elle permet d'estimer à partir de quelle taille le travail de sortie d'une nanoparticule

rejoint celui de la surface plane. Nous appellerons la valeur $2r_0$ le diamètre critique propre à cette fonctionnalisation. Ainsi le travail de sortie d'une AuNP retrouve le travail de sortie de la surface plane pour des diamètres supérieurs à $d_{critique} = 1 \mu m$ (soit environ $8r_0$).

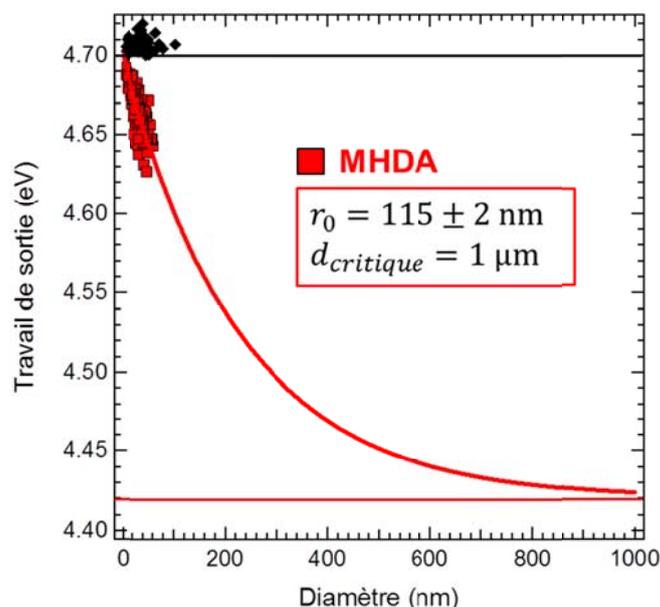


Figure 72 : modélisation des données de KPFM des AuNPs fonctionnalisées par MHDA (en rouge, trait plein). Le travail de sortie de la surface plane fonctionnalisée par MHDA, $\phi_{Au}^{MHDA} = 4.42 \text{ eV}$ est marqué par une ligne rouge. Le diamètre critique, $d_{critique}$, d'une AuNPs fonctionnalisée par MHDA, pour lequel le travail de sortie de la surface plane est retrouvé, vaut $1 \mu m$.

II.2.3) Au sujet de la dispersion des valeurs de travail de sortie

Sur la représentation en Figure 71, pour des diamètres compris entre 10 et 60 nm la tendance suivie semble plutôt linéaire avec une pente d'environ $-1.05 \text{ meV.nm}^{-1}$. Même si la majorité des points sont regroupés autour de cette tendance linéaire, il y a des variations de 15 meV autour d'une même valeur. En observant les images AFM (voir Figure 70) nous pouvons constater que certaines des AuNPs sont situées aux bords des facettes. Mais même en traçant séparément le travail de sortie des AuNPs aux bords des facettes et celui des AuNPs situées au centre, nous obtenons la même dispersion dans les valeurs. La dispersion des points ne provient donc pas de la localisation des AuNPs sur la surface. Nous ne pouvons faire que des hypothèses quant aux effets à imputer à cette dispersion. Tout d'abord nous pouvons constater que plus la taille de la AuNP est grande, plus la dispersion en travail de sortie est forte. Dans notre système nous faisons l'hypothèse que pour une taille donnée, toutes les AuNPs ont été fonctionnalisées de la même manière, c'est-à-dire qu'elles possèdent la même densité de ligands à la surface. Avec cette hypothèse la dispersion des valeurs pourrait provenir de variations dans la conformation géométrique des molécules de MHDA sur la surface des AuNPs. En suivant ce schéma, un arrangement différent des molécules de MHDA sur deux AuNPs de même diamètre donnerait lieu à un dipôle de surface total légèrement modifié et donc une légère variation du travail de sortie pour les deux AuNPs. La densité de ligands MHDA à la surface des nanoparticules est examinée plus en détail dans la discussion. L'effet du vieillissement de la SAM de MHDA n'explique pas la dispersion car il devrait être homogène sur toutes les AuNPs, comme il l'était sur les surfaces planes.

II.3. Travail de sortie d'une nano-plaquette d'or fonctionnalisée par MHDA

En complément de l'étude de la fonctionnalisation sur les AuNPs sphériques, nous avons également pu mesurer le potentiel de nanoparticules d'or non sphériques obtenues lors des synthèses des AuNPs de diamètre > 40 nm. Nous avons notamment observé la présence de nanoplaquettes d'or comme celles présentées en Figure 73. Ce type de nanoplaquettes triangulaires et hexagonales (tronquées aux coins ou non) est fréquent lors des synthèses en solution aqueuse nécessitant un germe, comme celle utilisée ici et explicitée en détail dans le chapitre 2 (partie I.2.). Les nanoplaquettes sur la Figure 73 ont été identifiées lors de dépôts sur silicium pour contrôler les tailles des AuNPs synthétisées. Ces plaquettes mesurent plusieurs centaines de nanomètres de large et entre 20 et 100 nm de hauteur.

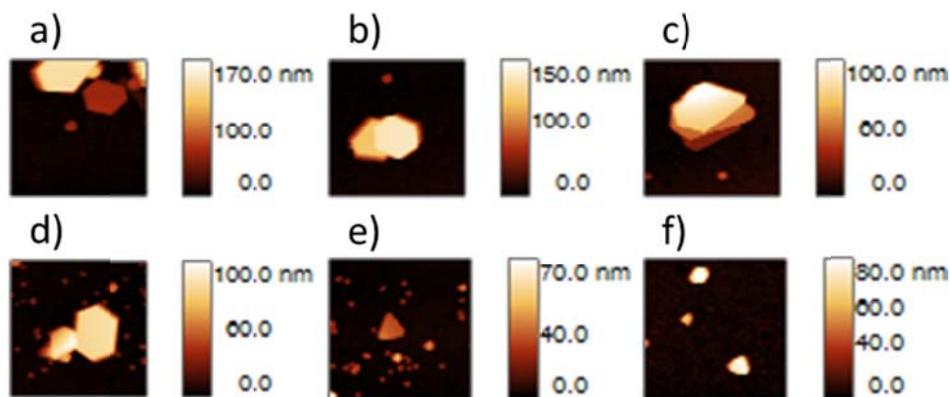


Figure 73 : a) à f) : images AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) d'AuNPs greffées sur silicium obtenues lors de différentes synthèses pour des AuNPs de diamètre > 40 nm. Hauteurs des plaquettes a) 104.5 et 24.3 nm, b) 104.1 et 128.6 nm, c) 23.9, 22.2 et 30.6 nm), d) 79.7 nm e) 27.9 nm et f) 76.8, 52.6 et 72.6 nm.

Ce type de nanoparticules se retrouve aussi dans l'interface complexe sur substrat d'or et ont également été fonctionnalisées par MHDA. Dans l'exemple présenté en Figure 74 deux types de particules sont étudiées : une nanoplaquette mesurant ~ 40 nm de hauteur et dont le profil est tracé en 1, et une AuNP sphérique de ~ 50 nm de hauteur dont le profil est tracé en 2.

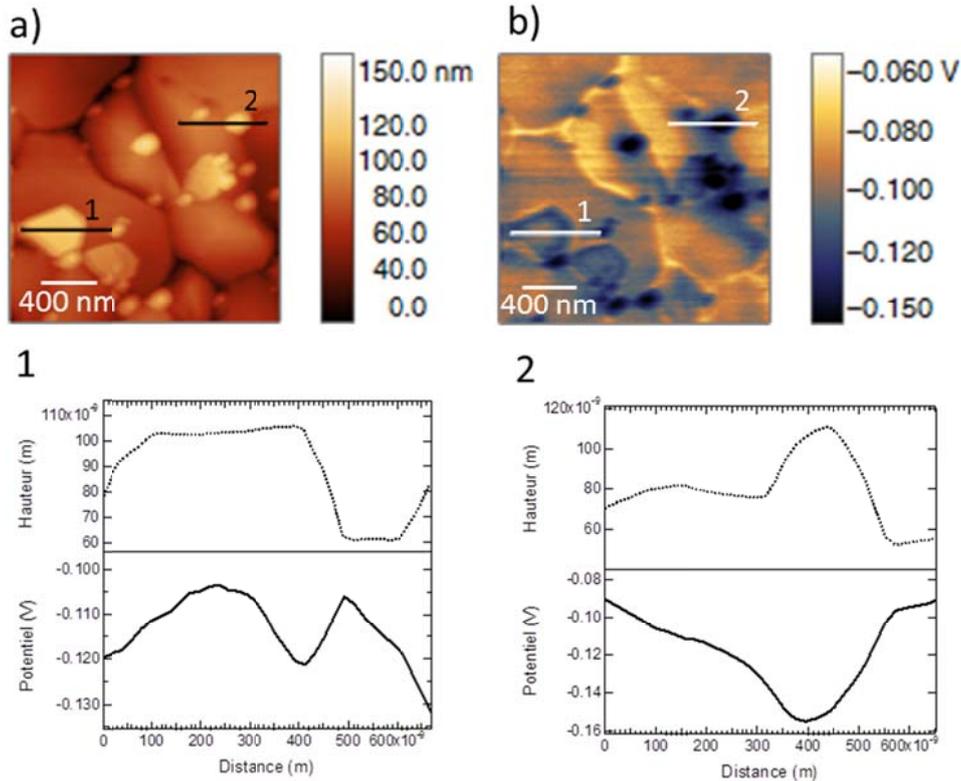


Figure 74 : images AFM-KPFM de nanoplaquettes a) topographie b) potentiel de surface. Deux profils sont tracés, le 1 sur une nanoplaquette et le 2 sur une AuNP sphérique, pour les deux images : la hauteur (en pointillés en haut) et le potentiel (en trait plein en bas).

Sur la AuNP sphérique $\Delta V = -50 \text{ mV}$ au centre de la AuNP. Alors qu'au centre de la nanoplaquette, qui a la même hauteur que la particule sphérique et une surface plus étendue, la différence de potentiel $\Delta V \approx 0 \text{ V}$. Sur les nanoplaquettes, seuls les bords ont un potentiel inférieur à celui du substrat mais la chute de potentiel est de -20 mV c'est-à-dire bien moins intense que pour les AuNPs sphériques. Cela démontre deux choses : d'abord que la variation de potentiel de surface est intimement liée à la courbure de la surface puisque que seuls les rebords de facette font apparaître un contraste de potentiel. Par ailleurs, étant donné que les nanoplaquettes ont été fonctionnalisées de la même manière que les AuNPs sphériques, nous pourrions nous attendre à retrouver le potentiel de la face plane, c'est-à-dire $\Delta V = -30 \text{ mV}$ pour la molécule de MHDA d'après les résultats du chapitre 3. Cet écart est à mettre en rapport avec le diamètre critique de $1 \mu\text{m}$ déterminé plus haut, qui dit que l'on doit retrouver le comportement du métal massif pour des tailles supérieures à $1 \mu\text{m}$. Avec des plaquettes de 400 nm de largeur et 40 nm d'épaisseur, le comportement électrostatique est dans un régime intermédiaire. Nous pouvons la considérer comme un nano-condensateur, un peu particulier car les deux armatures ne sont pas identiques. L'une des armatures est le substrat d'or et la seconde est la nanoplaquette fonctionnalisée par le MHDA. Il est connu que le champ électrique à l'extérieur d'un condensateur est nul, quel que soit la valeur de la tension appliquée sur les armatures, d'où la valeur $\Delta V \approx 0 \text{ mV}$ au centre de la nanoplaquette. Ainsi avec le KPFM, ce sont les effets de bords qui sont mesurés.

II.4. Discussion sur l'évolution du travail de sortie en fonction du diamètre de la nanoparticule

Sur les systèmes d'AuNPs supportées, l'interprétation de la modification du travail de sortie peut être complexe à cause des effets concomitants de taille [4], de substrat [5] ou de fonctionnalisation chimique comme nous souhaitons le démontrer dans notre étude.

II.4.1) Distinguer les effets de taille, de substrat et de fonctionnalisation

Par exemple dans un article publié à la fin de l'année 2017, G. Dabera *et al.* ont mesuré par KPFM sous N₂ le travail de sortie de nanoparticules de cuivre greffées sur or par une SAM de pentanedithiol, et fonctionnalisées par des molécules d'acide mercapto-pentanoïque [6]. Les nanoparticules sont sphériques et mesurent entre 3 et 17 nm de diamètre. Les auteurs mesurent alors une diminution du travail de sortie des nanoparticules de cuivre avec une pente d'environ -1 meV.nm^{-1} . Pour leur système cette diminution du travail de sortie s'explique par l'effet de taille des AuNPs entre 2 et 20 nm (voir Chapitre 1 :IV). En réalisant des mesures sur un autre substrat (Si) et avec d'autres fonctionnalisations les auteurs démontrent qu'ils ne sont pas sensibles aux effets de substrat ou de modification chimique, ou bien que ceux-ci se compensent. Leur système est complexe car d'une part ils ne compensent pas « l'effet de substrat » en choisissant deux métaux différents (cuivre sur or), ensuite, ils se placent dans un régime de diamètres de nanoparticules où les effets de tailles sont importants sur le travail de sortie. Enfin, la fonctionnalisation par l'acide mercapto-pentanoïque induit aussi un effet de dipôle moléculaire.

Dans notre cas, nous avons choisi une configuration AuNP sur Au(111) où les effets de substrats sont compensés, et une gamme de diamètres où la variation de taille n'a pas d'effet direct sur le travail de sortie. Ceci dit, sur ces deux systèmes très similaires l'évolution du travail de sortie mesuré est très semblable.

II.4.2) Effet de la densité de ligands

Ce qui peut compliquer l'interprétation de la modification du travail de sortie par la fonctionnalisation chimique, en fonction de la taille des particules, c'est la dépendance avec la densité de ligands à la surface. En effet il peut être considéré que la modification de travail de sortie induite par la fonctionnalisation chimique serait proportionnelle à la densité de molécules à la surface. Cependant il n'y a pas seulement cet effet « additif » où plus il y a de dipôles de surfaces, plus la modification de travail de sortie est élevée. En effet en augmentant la densité de molécules greffées à la surface, les molécules ne gardent pas leur configuration structurale et électronique identique à celle de la phase gaz. Ainsi le système minimise le champ électrique dans la SAM, un champ dépolarisant apparaît, qui a pour effet de réduire le dipôle apparent de la SAM [7]. Il a par exemple été montré dans des calculs DFT que le travail de sortie de surfaces d'or modifiées par des SAM d'alcanethiols portant des fonctions fluorées, ne dépendait que faiblement de la densité de molécules : sur deux taux de couverture de molécules différents de 33%, le travail de sortie calculé ne diffère presque pas [8].

Déterminer la densité de molécules greffées n'est pas trivial. Pour des AuNPs fonctionnalisées, selon la méthode d'investigation et le type de ligand, la densité de ligands mesurée peut être variable avec la taille de la nanoparticule [9], [10]. Plus généralement il est rapporté pour les nanoparticules métalliques que la densité de ligands à la surface diminue lorsque le rayon de courbure

augmente [10], [11]. Cependant, les densités de molécules thiolées sur une surface plane souvent considérées, de l'ordre de 4.6 molécules/nm² [12]–[14], sont proches de celles trouvées pour les AuNPs [15], [10].

Ainsi bien que nous ne puissions exclure totalement un effet de la densité de ligands sur la modification de travail de sortie de la nanoparticule, nous pouvons considérer dans nos systèmes que la densité de molécules greffées demeure constante et qu'il y a un effet de la taille de la nanoparticule associé à un effet de la fonctionnalisation chimique. C'est ce point que nous allons mettre en évidence par la modélisation DFT dans le chapitre suivant.

II.5. Travail de sortie d'AuNPs fonctionnalisées par AOT

II.5.1) Fonctionnalisation par l' amino-octane-thiol

La modification du travail de sortie des AuNPs en fonction de l'environnement chimique a ensuite été mesurée avec l'AOT. La même méthode de fonctionnalisation que pour MHDA a été employée : une immersion dans une solution éthanolique à 10 mM pendant 1h30.

Une image AFM-KPFM de l'interface complexe des AuNPs fonctionnalisées avec AOT est donnée en Figure 75 a) et b). Sur cette zone, la reconstruction de la surface d'or était de très bonne qualité avec des terrasses très planes et peu de défauts. Sur cette surface la densité de nanoparticules greffées à la surface est plus dense (736 AuNPs.µm⁻²) que sur les surfaces présentées précédemment. Deux explications peuvent être données à ce phénomène. D'une part la meilleure reconstruction de la surface d'or peut donner lieu à une SAM d'HdT mieux formée et ainsi augmenter l'efficacité d'accroche des AuNPs. D'autre part parmi les AuNPs greffées à la surface il n'y a pas de nanoparticules sphériques avec un diamètre supérieur à 40 nm. Or d'après les mesures précédentes (voir Tableau 10) plus les nanoparticules sont petites, plus l'efficacité de greffage en solution est conséquente.

Le potentiel des particules a ensuite été mesuré avec la même méthode que précédemment puis calibré avec le travail de sortie du substrat Au-HdT. Le travail de sortie des nanoparticules fonctionnalisées par AOT en fonction de leur diamètre est tracé sur la Figure 75 c) (cercles bleus). Les mesures de travail de sortie des AuNPs fonctionnalisées par AOT concernent les AuNPs dans une gamme de diamètres plus restreinte que pour MHDA, entre 15 et 40 nm. Ces données regroupent les mesures faites sur plusieurs images, réalisées sur différentes zones séparées de plusieurs microns sur un même échantillon. D'autres mesures réalisées sur deux autres échantillons donnent les mêmes résultats que ceux présentés ici.

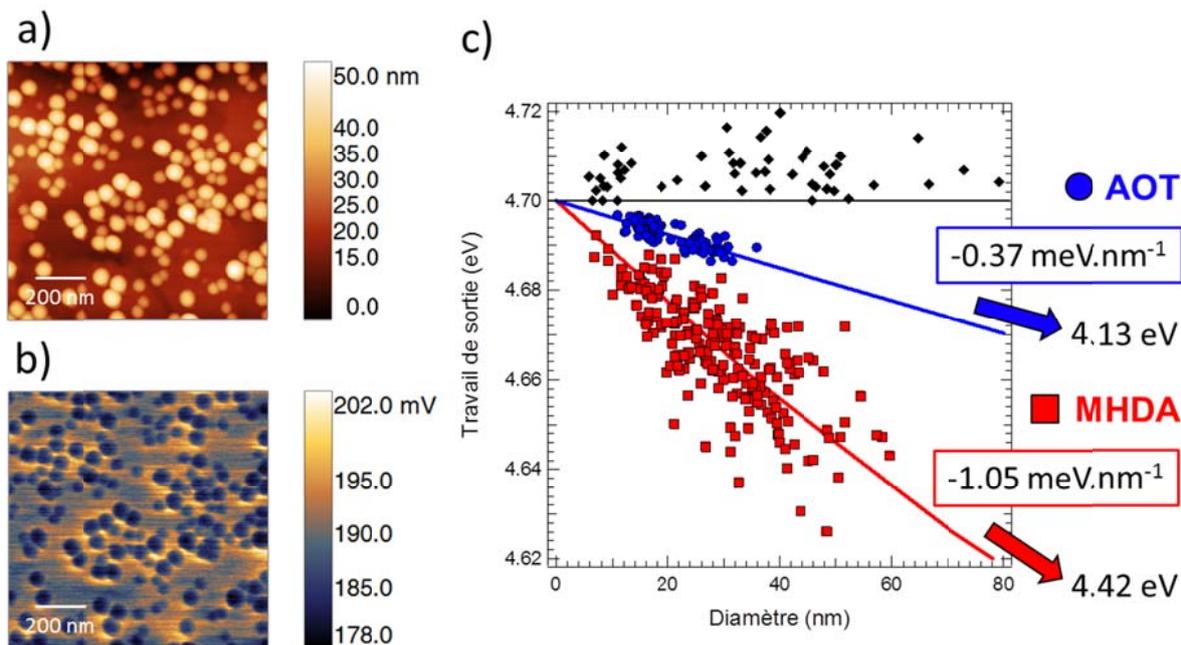


Figure 75 : images ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) a) AFM de la topographie et b) KPFM d'AuNPs greffées sur or par HdT et fonctionnalisées par AOT. c) travail de sortie des AuNPs non fonctionnalisées (losanges noirs), des AuNPs fonctionnalisés par MHDA (carrés rouges) et des AuNPs fonctionnalisées par AOT (cercles bleus) en fonction de leur diamètre. Ces évolutions linéaires (agrandissement de l'ajustement par l'équation (29)) entre 0 et 80 nm ont des pentes de $-1.05 \text{ meV.nm}^{-1}$ pour MHDA et de $-0.37 \text{ meV.nm}^{-1}$ pour AOT. Les valeurs attendues pour les surfaces planes AOT et MHDA sont rappelées, respectivement 4.13 et 4.42 eV.

La fonctionnalisation avec l'AOT a abaissé le travail de sortie des AuNPs par rapport au substrat de référence, comme pour la fonctionnalisation MHDA. De plus il y a également un effet de la taille des AuNPs sur le travail de sortie : plus le diamètre est important plus la modification du travail de sortie est marqué. On mesure une pente de $-0.37 \text{ meV.nm}^{-1}$ c'est-à-dire environ trois fois moins importante que dans le cas de la molécule MHDA.

II.5.2) Discussion

Le sens de variation du travail de sortie est cohérent avec les mesures sur les surfaces planes où la fonctionnalisation par AOT sur la surface plane diminue le travail de sortie. Cependant sur la surface plane l'effet est plus fort que celui du MHDA avec $\Phi_{Au}^{AOT} = 4.13 \text{ eV}$ (voir Chapitre 3, Tableau 8). Un effet de taille et de fonctionnalisation plus important serait donc attendu sur les AuNPs fonctionnalisées par AOT et ce n'est pas le cas. Ce constat est encore plus évident en modélisant les données par une évolution exponentielle, de manière similaire à la modélisation effectuée précédemment sur MHDA (voir l'équation (29) et la Figure 72). Nous obtenons alors la courbe en pointillés bleus sur la Figure 76. Avec cette modélisation le diamètre critique obtenu est de $6 \mu\text{m}$, bien supérieur à celui des AuNPs fonctionnalisées par MHDA.

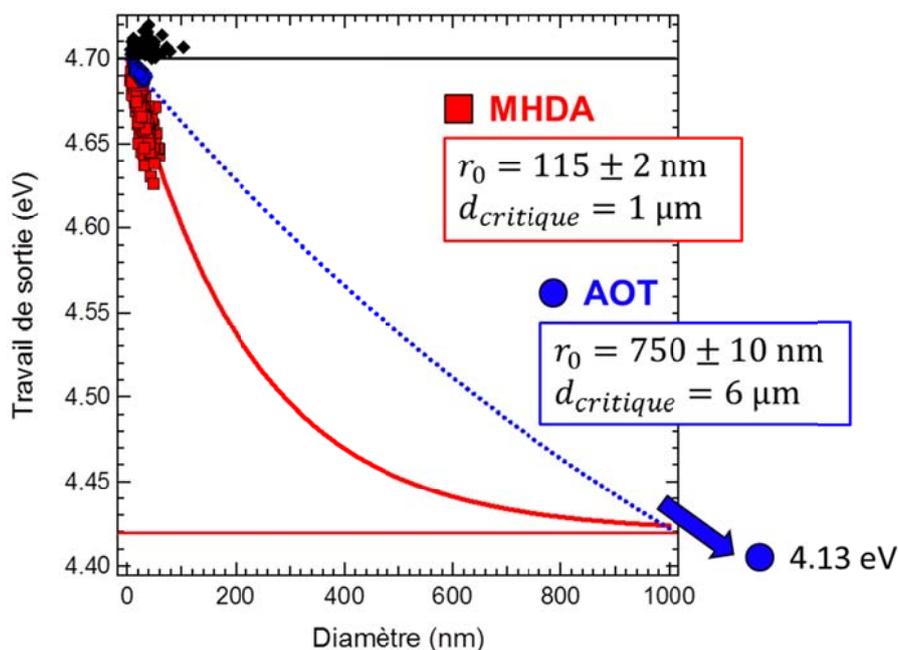


Figure 76 : modélisations des données KPFM des AuNPs fonctionnalisées par AOT (en pointillés bleus) et MHDA (en rouge trait plein) avec une fonction exponentielle (voir l'équation (29)). Le travail de sortie de la surface plane Au-MHDA est marqué par une ligne rouge, et celui de la surface plane Au-AOT (4.13 eV) vers lequel tend la fonction est indiqué en bas à droite. Les diamètres critiques $d_{critique}$, des AuNPs fonctionnalisées par AOT et MHDA sont respectivement de 6 et 1 μm .

Cet effet atténué de la fonctionnalisation AOT sur les AuNPs peut indiquer que l'adsorption des molécules d'AOT sur les AuNPs n'est pas identique à leur adsorption sur la surface plane. Bien que nous soyons partis du postulat que le thiol était le groupement ayant la plus forte affinité avec l'or (voir Figure 77 1)), le groupement amine possède également une bonne affinité avec l'or (voir Figure 77 2)). Ainsi il n'est pas exclu que dans la SAM les molécules amino-thiol sur les AuNPs soient adsorbées par le thiol ou bien par l'amine, formant ainsi une fonctionnalisation mixte ou les effets dipolaires induits se compensent entre eux. La modification de travail de sortie induite se trouverait ainsi réduite.

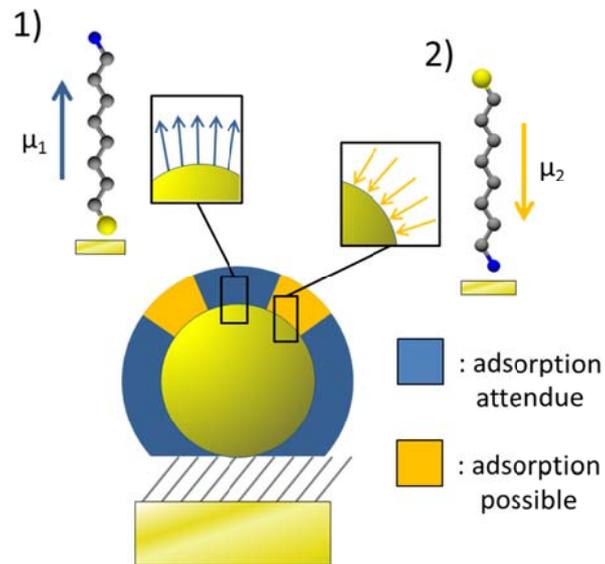


Figure 77 : schéma des deux adsorptions possibles de la molécule d'AOT : 1) par le thiol formant un dipôle μ_1 ou 2) par l'amine formant un dipôle μ_2 de sens opposé au dipôle μ_1 .

Nous avons également vu dans le chapitre 3 qu'en contact direct avec l'air la surface d'or fonctionnalisée par AOT voyait son travail de sortie fortement augmenter et à priori plus rapidement que la fonction COOH. Nous ne pouvons donc pas exclure que les AuNPs fonctionnalisées par AOT, bien qu'étudiées en KPFM aussitôt après la fonctionnalisation achevée, aient été modifiées très rapidement par le contact. De plus il a été montré que les molécules AOT sont sensibles à la lumière et à l'air par photooxydation [16].

Donc une fonctionnalisation avec la molécule AOT induit une modification de travail de sortie des nanoparticules, variant linéairement avec leur diamètre, suivant une pente de $-0.37 \text{ meV.nm}^{-1}$, différente de la fonctionnalisation par MHDA ($-1.05 \text{ meV.nm}^{-1}$). Cependant nous ne pouvons pas facilement le relier aux mesures sur les surfaces d'or planes fonctionnalisées par AOT.

III. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donc détaillé la mesure du travail de sortie d'AuNPs, par KPFM sous atmosphère ambiante. Pour cela nous avons employé le système d'interface complexe d'AuNPs greffées sur or qui a pu être développé à l'aide des études sur les surfaces d'or planes (voir Chapitre 3) et sur la fonctionnalisation des AuNPs (voir Chapitre 4). Tout d'abord, la mesure de référence sur les AuNPs non fonctionnalisées a montré que sur ces systèmes le substrat n'interagit pas électrostatiquement avec les AuNPs et que le travail de sortie mesuré est égal à celui de la surface d'or, entre 4.70 et 4.72 eV. De plus dans la gamme de diamètres étudiée, entre 15 et 60 nm, aucun effet de taille n'est observé et le travail de sortie mesuré reste constant.

Ensuite la surface des AuNPs a été fonctionnalisée avec la molécule MHDA et nous avons mesuré la modification de travail de sortie ainsi engendrée. Les mesures KPFM montrent que la fonctionnalisation avec MHDA abaisse le travail de sortie des nanoparticules. En utilisant une autre fonctionnalisation chimique, avec la molécule AOT, nous obtenons une modification de travail de sortie différente. Dans les deux cas la diminution du travail de sortie des AuNPs par la fonctionnalisation est cohérente avec les mesures KPFM et UPS réalisées sur les surfaces d'or planes fonctionnalisées.

L'effet de la fonctionnalisation chimique est également fonction de la taille de la nanoparticule : plus la nanoparticule est grande, plus la modification de travail de sortie est importante. Pour la fonctionnalisation avec MHDA, dans la gamme de diamètre étudiée entre 15 et 60 nm, l'évolution du travail de sortie en fonction de la taille est considérée linéaire avec une pente d'environ $-1.05 \text{ meV.nm}^{-1}$. Ainsi une nanoparticule de 50 nm de diamètre voit son travail de sortie abaissé d'environ 0.05 eV suite à la fonctionnalisation par MHDA. Pour la fonctionnalisation avec AOT, cette même nanoparticule a un travail de sortie abaissée 0.02 eV. Néanmoins, compte tenu de la modification mesurée sur la surface plane, il faudrait s'attendre à une modification du travail de sortie plus marquée. Ces mesures indiquent une adsorption et une organisation des molécules d'AOT différentes entre la surface plane et la nanoparticule.

Nous avons donc mis en évidence un moyen spécifique pour contrôler le travail de sortie des nanoparticules, à savoir la fonctionnalisation moléculaire, qui complète les effets de taille et de substrat, comme schématisé dans la Figure 78 ci-dessous. C'est la première fois, à notre connaissance, que l'on isole ces effets et que l'on parvient à donner des évaluations chiffrées de l'importance de ces effets. Dans beaucoup de cas réels les trois effets sont superposés. Evidemment, ces résultats sont généralisables à d'autres matériaux que l'or. Ici, nous avons choisi de travailler avec l'or pour des raisons évidentes de stabilité chimique et pour ne pas avoir à traiter des interfaces oxydées.

Afin de mieux comprendre l'effet de taille mesuré sur les nanoparticules fonctionnalisées par MHDA, dans le dernier chapitre nous allons modéliser en DFT le système d'interface complexe étudié en KPFM et confronter les mesures de travaux de sortie aux calculs théoriques.

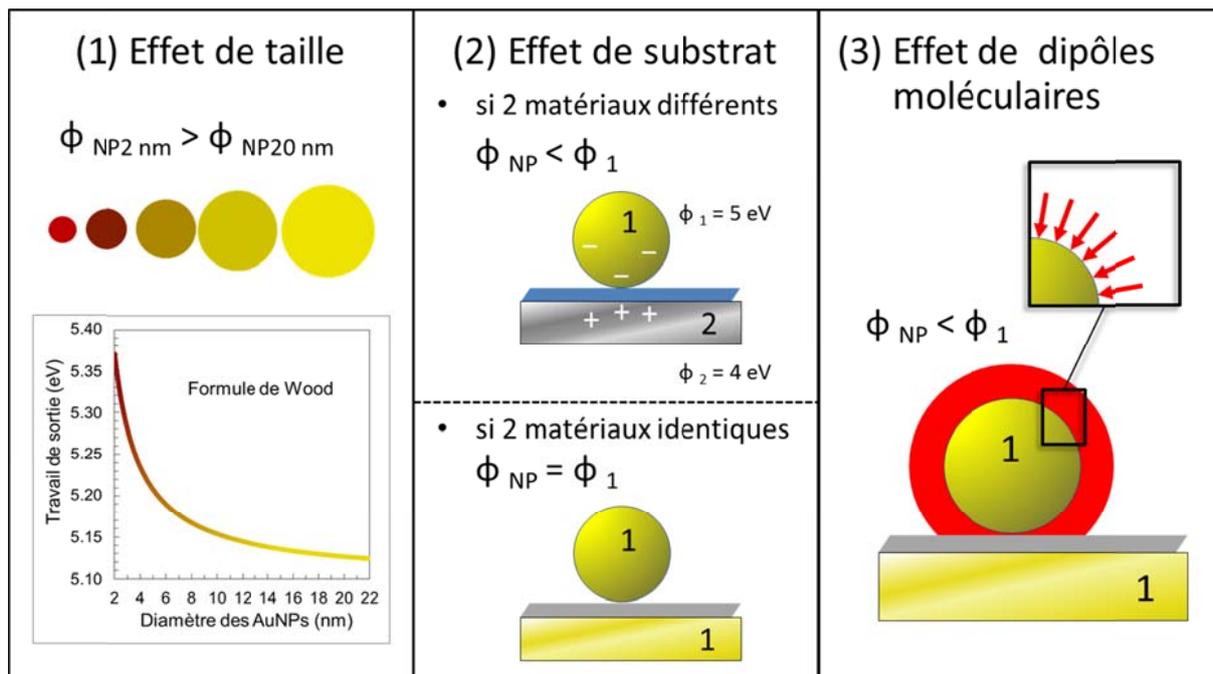


Figure 78 : résumé schématique des trois facteurs déterminant le travail de sortie d'une nanoparticule métallique : (1) effet de taille, (2) effet de substrat dans le cas où la NP et le substrat sont de deux matériaux différents (par exemple $\Phi_1=5\text{ eV}$ et $\Phi_2=4\text{ eV}$) et dans le cas où les matériaux sont identiques. Et (3) : effet de dipôles moléculaires montré dans ce travail de thèse.

IV. Références

- [1] B. Mahler *et al.*, “Metallic Functionalization of CdSe 2D Nanoplatelets and Its Impact on Electronic Transport,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 23, pp. 12351–12361, Jun. 2016.
- [2] K. Kaja, *Développement de techniques nano-sondes pour la mesure du travail de sortie et application aux matériaux en microélectronique*. Grenoble, 2010.
- [3] C. Li *et al.*, “Application Note #140 PeakForce Kelvin Probe Force Microscopy.” Bruker Nano Surface, 2015.
- [4] D. M. Wood, “Classical Size Dependence of the Work Function of Small Metallic Spheres,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 46, no. 11, pp. 749–749, Mar. 1981.
- [5] Y. Zhang *et al.*, “Sensing the Charge State of Single Gold Nanoparticles via Work Function Measurements,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 1, pp. 51–55, Jan. 2015.
- [6] G. D. M. R. Dabera, M. Walker, A. M. Sanchez, H. J. Pereira, R. Beanland, and R. A. Hatton, “Retarding oxidation of copper nanoparticles without electrical isolation and the size dependence of work function,” *Nature Communications*, vol. 8, no. 1, p. 1894, Dec. 2017.
- [7] M. L. Sushko and A. L. Shluger, “Intramolecular Dipole Coupling and Depolarization in Self-Assembled Monolayers,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 15, pp. 2228–2236, Aug. 2008.
- [8] P. C. Rusu and G. Brocks, “Surface Dipoles and Work Functions of Alkylthiolates and Fluorinated Alkylthiolates on Au(111),” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 45, pp. 22628–22634, Nov. 2006.
- [9] A. E. Lanterna, E. A. Coronado, and A. M. Granados, “When Nanoparticle Size and Molecular Geometry Matter: Analyzing the Degree of Surface Functionalization of Gold Nanoparticles with Sulfur Heterocyclic Compounds,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 11, pp. 6520–6529, Mar. 2012.
- [10] A. M. Smith, K. A. Johnston, S. E. Crawford, L. E. Marbella, and J. E. Millstone, “Ligand density quantification on colloidal inorganic nanoparticles,” *Analyst*, vol. 142, no. 1, pp. 11–29, Dec. 2016.
- [11] H. D. Hill, J. E. Millstone, M. J. Banholzer, and C. A. Mirkin, “The Role Radius of Curvature Plays in Thiolated Oligonucleotide Loading on Gold Nanoparticles,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 2, pp. 418–424, Feb. 2009.
- [12] L. Strong and G. M. Whitesides, “Structures of self-assembled monolayer films of organosulfur compounds adsorbed on gold single crystals: electron diffraction studies,” *Langmuir*, vol. 4, no. 3, pp. 546–558, May 1988.
- [13] F. Schreiber, “Structure and growth of self-assembling monolayers,” *Progress in Surface Science*, vol. 65, no. 5–8, pp. 151–257, Nov. 2000.
- [14] B. de Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. van Woudenberg, and P. W. M. Blom, “Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 621–625, Mar. 2005.
- [15] H. Hinterwirth, S. Kappel, T. Waitz, T. Prohaska, W. Lindner, and M. Lämmerhofer, “Quantifying Thiol Ligand Density of Self-Assembled Monolayers on Gold Nanoparticles by Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 1129–1136, Feb. 2013.
- [16] S.-H. Lee *et al.*, “Photooxidation of Amine-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 23, pp. 10512–10519, Jun. 2010.

Chapitre 6 : Modélisation théorique des interfaces hybrides organiques/inorganiques à base de nanoparticules d'or

Dans ce dernier chapitre nous allons aborder la modélisation théorique mise en œuvre pour calculer le travail de sortie de nanoparticules fonctionnalisées et supportées par une couche moléculaire auto-assemblée (SAM) en fonction de la taille de la particule. Ces calculs théoriques vont être ensuite confrontés aux mesures KPFM sur les interfaces complexes. Les modèles élaborés reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Afin de décrire comment les propriétés électroniques évoluent en fonction de la taille des nanoparticules dans nos mesures, nous proposons de modéliser deux interfaces complexes : une nanoparticule de 1.8 nm (modèle des petites tailles) et un feuillet d'or supporté ou modèle de facette infinie (représentant les nanoparticules de grandes tailles).

Les calculs ont été réalisés dans un datacenter, le méso-centre de calcul situé à Lyon, le Pôle Scientifique de Modélisation Numérique (PSMN). Ils ont été initiés à la fin de l'année 2016 et ont nécessité plusieurs centaines de milliers d'heures de calculs, notamment pour les modèles d'interfaces les plus complexes. Pour cette raison nous avons été dans l'obligation de faire des choix judicieux dans les géométries de ces systèmes complexes afin de décrire au mieux les systèmes expérimentaux tout en tenant compte des contraintes imposées par la méthodologie de calcul théorique.

Dans une première étape, nous allons présenter l'ensemble des systèmes intermédiaires nécessaires à l'élaboration des interfaces complètes. Ces interfaces complexes, de façon analogue aux systèmes expérimentaux, comportent : le substrat d'or, la couche d'accroche de dithiols pour les particules, la nanoparticule et enfin la fonctionnalisation sur la particule. Dans une seconde partie nous décrirons en détail les deux modèles d'interfaces hybrides. Et enfin nous confronterons les calculs DFT aux résultats expérimentaux obtenus sur les surfaces planes (chapitre 3) et ceux obtenus sur les nanoparticules (chapitre 5). Dans ce chapitre nous allons majoritairement présenter les résultats concernant la fonctionnalisation avec l'acide carboxylique. En effet pour cette fonctionnalisation les calculs sur les interfaces complexes sont quasiment terminés alors que ceux sur la fonction amine n'ont pas encore atteint la convergence nécessaire pour pouvoir proposer une analyse équivalente

(résultats trop préliminaires). Une première estimation des travaux de sortie des surfaces planes et des interfaces complexes sera tout de même présentée à la fin du chapitre.

I. Modèles théoriques intermédiaires

I.1. Modèles d'or bulk et de surface (111)

L'approche théorique de type DFT en condition périodique (logiciel VASP) avec pour fonctionnelle GGA PBE-D3 (zero damping) a tout d'abord été testée sur un cristal d'or en volume. Les calculs ont été réalisés avec un nombre de points k irréductibles ou réduits par symétrie égal à 1540 (grille de points k très dense, erreur systématique inférieure à 10^{-6} eV sur les énergies électroniques totales). Dans ce modèle le cristal d'or forme un réseau cubique faces centrées (FCC) de paramètre de maille optimisé $a_0 = 4.073 \text{ \AA}$ et les distances entre atomes d'or voisins correspondantes valent $d_{Au-Au} = 2.880 \text{ \AA}$ (voir Tableau 11). Ces valeurs sont très proches de celles mesurées expérimentalement $a_0 = 4.078 \text{ \AA}$ et $d_{Au-Au} = 2.884 \text{ \AA}$ [1]. L'énergie de cohésion par atome calculée pour ce système est de -3.69 eV. Elle est en bon accord avec la valeur expérimentale de -3.81 eV/atome. Ce premier calcul nous a donc permis de valider le choix de la fonctionnelle PBE-D3 quant à la description des liaisons métal-métal avec prise en compte des interactions faibles de van der Waals de type dispersion (ce qui est rarement considéré dans l'état de l'art correspondant).

Tableau 11 : paramètres de maille a_0 (Å), distance entre atome d'or (Å), énergie de cohésion (eV/atome) pour le modèle du cristal d'or bulk. Les valeurs ont été calculées avec notre approche théorique et comparées avec les données expérimentales.

Au-Bulk	Calculs	Données exp [1]
a_0 (Å)	4.073	4.078
d_{Au-Au} (Å)	2.880	2.884
$E_{\text{cohésion}}$ (eV/atome)	-3.69	-3.81

Les géométries des surfaces d'or ont été construites à partir de la géométrie optimale de l'or bulk. Deux types de feuillets d'or (surface (111)) ont été modélisés : un empilement de trois couches (Au3c) et un empilement de sept couches (Au7c). Une vue de dessus des surfaces d'or et un schéma de la séquence d'empilement ABC caractéristique de la terminaison (111) sont présentés en Figure 79 a) et b). La supercellule de motif hexagonal utilisée a pour volume $26 \times 26 \times 49 \text{ \AA}^3$ et contient 9×9 atomes d'or par couche métallique. Pour les deux feuillets Au3c et Au7c la distance entre chaque atome d'or dans le plan est identique à celle du bulk et vaut 2.88 \AA (voir Tableau 12 1)). Par contre pour les deux feuillets le plan de surface est légèrement éloigné des plans d'or du volume : la distance entre un atome du plan en surface et un atome du plan inférieur vaut entre 2.95 et 2.97 \AA (Tableau 12 2)). La longueur de ces liaisons pour les plans intérieurs est plus proche de 2.90 \AA (Tableau 12 3)). Ainsi pour les feuillets de Au(111), la structure se stabilise en éloignant verticalement les plans de surface. Les énergies de surface obtenues valent respectivement 88 et $83 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^{-2}$ pour les feuillets de 3c et de 7c, montrant ainsi une erreur systématique faible relative au choix de l'épaisseur du feuillet métallique. Le feuillet d'or Au3c sera utilisé pour modéliser le substrat d'or et le feuillet d'or Au7c modélisera les nanoparticules de grande taille (60 nm, modèle de facette infinie).

Tableau 12 : géométries des surfaces d'or Au3c et Au7c : d_{Au-Au} (Å) entre les atomes de surface (1), entre un atome du plan de surface et un atome du plan intérieur (2) entre les atomes des plans intérieurs (3). Energies de surface (meV. Å⁻²) et travail de sortie Φ (eV).

Systèmes	1) d_{Au-Au} atomes de surface (Å)	2) d_{Au-Au} plan _{surface} et plan _{volume} (Å)	3) d_{Au-Au} plans _{intérieurs} (Å)	$E_{surface}$ (meV. Å ⁻²)	Φ (eV)
Au3c	2.88	2.95 – 2.97	2.90	88	5.23
Au7c				83	5.26

À partir des structures géométriques optimisées de Au(111) le travail de sortie des systèmes a été calculée. Elle provient du calcul du potentiel électrostatique du système correspondant (point d'énergie simple) qui permet de déterminer simultanément le niveau de Fermi (E_F) de la surface Au(111) et le niveau du vide (E_{vac}). Le travail de sortie étant classiquement la différence entre ces deux niveaux. Ceci étant dit, afin de prédire correctement ces niveaux d'énergie il est important d'une part de veiller à prendre une précision numérique très grande pour décrire la densité de charges et la fonction d'onde électronique totale, et d'autre part de modéliser un vide suffisant dans la supercellule le long de l'axe Z (par convention dans nos systèmes). Dans notre cas la taille en Z de la cellule est augmentée de 10 Å et donc le vecteur c correspondant vaut alors 59 Å. Au-delà de cette longueur limite, la minimisation électronique devient très difficile, voire impossible. C'est donc la meilleure estimation de l'énergie au niveau du vide que nous puissions obtenir à partir des modèles DFT envisageables. Une fois le potentiel électrostatique calculé sur une grille de plus de 55 millions de points (x_i, y_i, z_i) pavant tout l'espace de la supercellule, l'intégrale du potentiel suivant l'axe z est calculée et permet de déterminer le niveau du vide.

Pour les deux systèmes Au3c et Au7c les fonctions de sortie respectives valent 5.23 eV et 5.26 eV. Ces résultats qui sont en très bon accord avec les mesures expérimentales (5.31 eV pour Au(111)) seront discutés plus en détail dans la partie III.1.

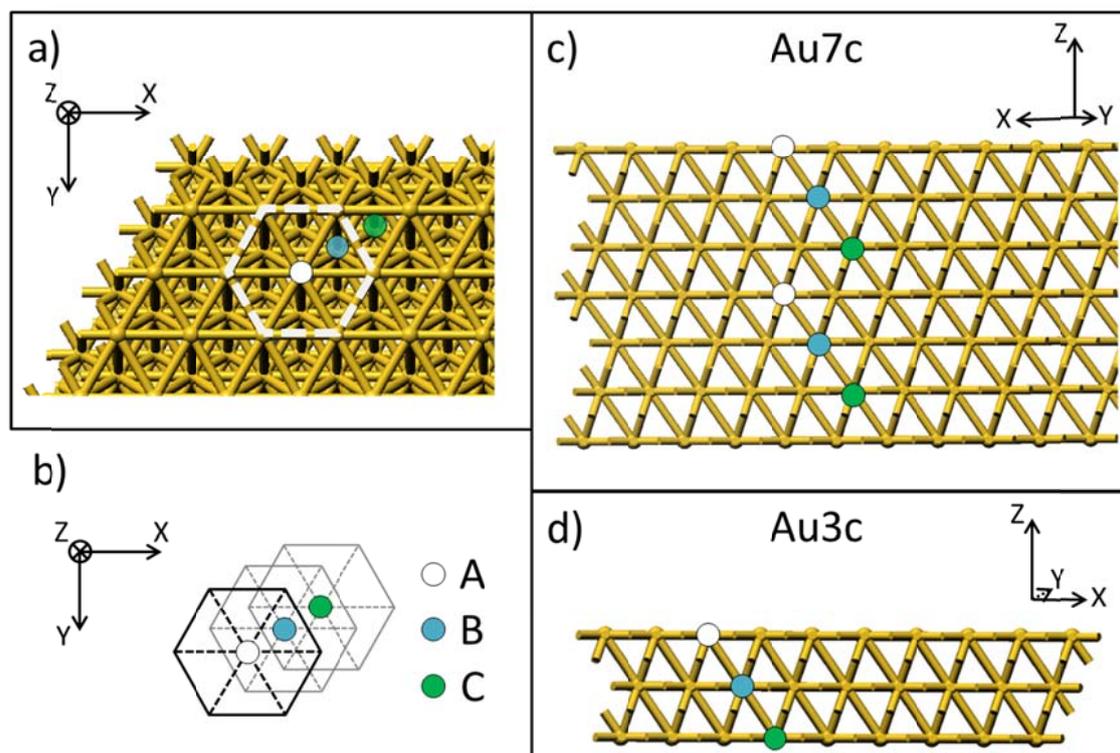


Figure 79 : a) vue de dessus de la surface Au(111) et b) schéma de l'empilement des plans atomiques d'or ABC. c) vue de côté du feuillet d'or optimisé à 7 couches (Au7c) et d) vue du feuillet d'or optimisé à 3 couches (Au3c).

I.2. Adsorption d'une molécule de di-thiol sur Au(111)

La couche d'accroche des particules est modélisée par une SAM de dithiols composée de molécules de butanedithiols (BDT). La géométrie optimisée du conformère tout *trans* de cette molécule est présentée en Figure 80 a). La molécule mesure 7 Å (entre les deux atomes de soufre), l'angle entre les atomes de la chaîne vaut 109°, les liaisons C-S mesurent 1.82 Å et les liaisons C-H mesurent 1.10 Å.

La molécule de BDT est ensuite adsorbée sur le feuillet d'or Au3c sur un site d'adsorption apical (ou « top ») mettant en jeu une liaison chimique avec un atome d'or de surface. L'adsorption de la molécule de BDT modifie légèrement les distances interatomiques dans le feuillet d'or : les 3 liaisons Au-Au sous l'atome d'or lié au soufre se contractent et valent 2.91 eV. Deux angles sont analysés dans les systèmes de molécules adsorbées sur or : l'angle zénithal entre l'axe de la molécule et sa projection sur la surface d'or, et l'angle azimutal entre l'axe de la molécule et sa projection sur l'axe X. Nous pouvons constater qu'après optimisation géométrique du système la molécule adsorbée forme un angle zénithal de 46.8° avec le plan d'or. L'orientation azimutale de la molécule est quasi colinéaire à l'axe X. Dans cette structure, la longueur de la liaison Au-S vaut $d_{Au-S} = 2.51 \text{ \AA}$.

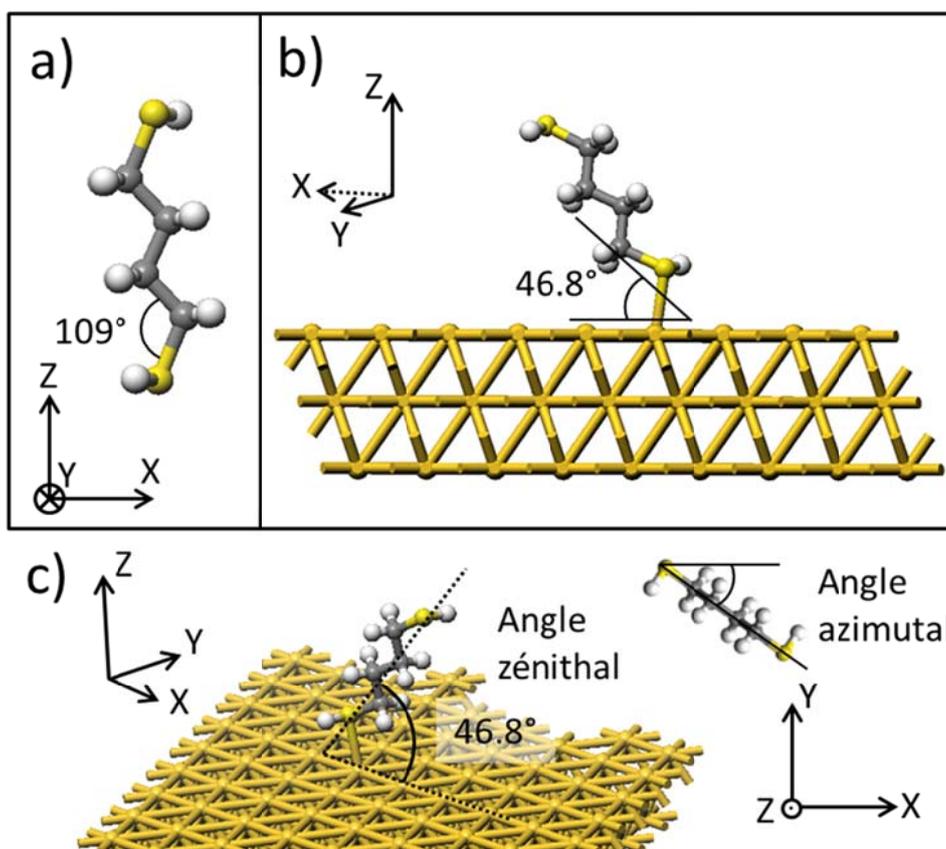


Figure 80 : a) molécule optimisée phase gaz de butanedithiol (BDT) b) molécule de BDT adsorbée sur le feuillet d'or à 3 couches. c) deux angles analysés sur les molécules adsorbées : angle zénithal et angle azimutal avec l'axe X.

Nous pouvons également calculer l'énergie d'adsorption de la molécule qui est égale à la différence entre l'énergie du système complet, et les énergies des systèmes références isolés (Au(111) nu et molécule phase gaz) soit :

$$E_{ads}^{1BDT} = E_{Au3c_1BDT} - E_{Au3c} - E_{1BDT} \quad (30)$$

Elle vaut $E_{ads}^{1BDT} = -1.01$ eV. La part d'énergie de covalence de cette adsorption n'excède pas 30%, c'est une chimisorption modérée avec le substrat. Les 70% restant sont dus à la dispersion, c'est-à-dire à des interactions faibles de type Van der Waals.

Dans ce système l'adsorption d'une molécule de dithiol sur la surface d'or modifie son travail de sortie et l'abaisse de 0.02 eV. Il vaut désormais 5.21 eV.

I.3. Adsorption de 27 di-thiols sur Au(111)

La surface du feuillet d'or Au3c est ensuite saturée de molécules de BDT pour modéliser la monocouche auto-assemblée de dithiols. Il est possible d'adsorber 27 molécules de BDT sur la surface Au(111) en supercellule (9x9), selon une structure de co-adsorption en sites apicaux avec une répartition de type $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ présentée en Figure 81. Une vue de dessus de cette assemblée de

molécules de BDT est montrée en Figure 81 b). Nous pouvons constater sur la structure de co-adsorption optimisée que les molécules sont toutes orientées dans la même direction. Sur les vues de côté présentées en Figure 81 c) et d) les molécules possèdent en moyenne un angle zénithal d'inclinaison par rapport à la surface valant $49.6 \pm 4.4^\circ$ (voir Tableau 13). L'angle qu'une molécule organosulfurée dans une SAM forme avec une surface d'or après adsorption est bien connu dans la littérature : il vaut entre 55 et 60° pour une molécule alcanethiol [2]. La valeur calculée ici est en accord avec la littérature. La moyenne des longueurs des liaisons Au-S vaut $d_{Au-S} = 2.66 \pm 0.05 \text{ \AA}$. Ainsi la co-adsorption a eu pour effet d'éloigner les dithiols de la surface d'or par rapport à l'adsorption isolée. Sur la vue de dessus en Figure 81 b) les molécules sont orientées par rapport à l'axe X avec un angle azimutal compris entre -7° et -36° , ce qui indique qu'elles ne sont plus disposées majoritairement le long des rangées des atomes d'or de surface, mais plutôt le long de la direction $\sqrt{3}$. Une analyse plus détaillée sera donnée plus tard (voir partie II) pour les angles des molécules de dithiols intervenant dans les liaisons avec les modèles de nanoparticules. Donc d'une manière générale l'auto-assemblage des molécules a éloigné les dithiols de la surface et les a redressés, par comparaison à une molécule unique adsorbée sur la surface.

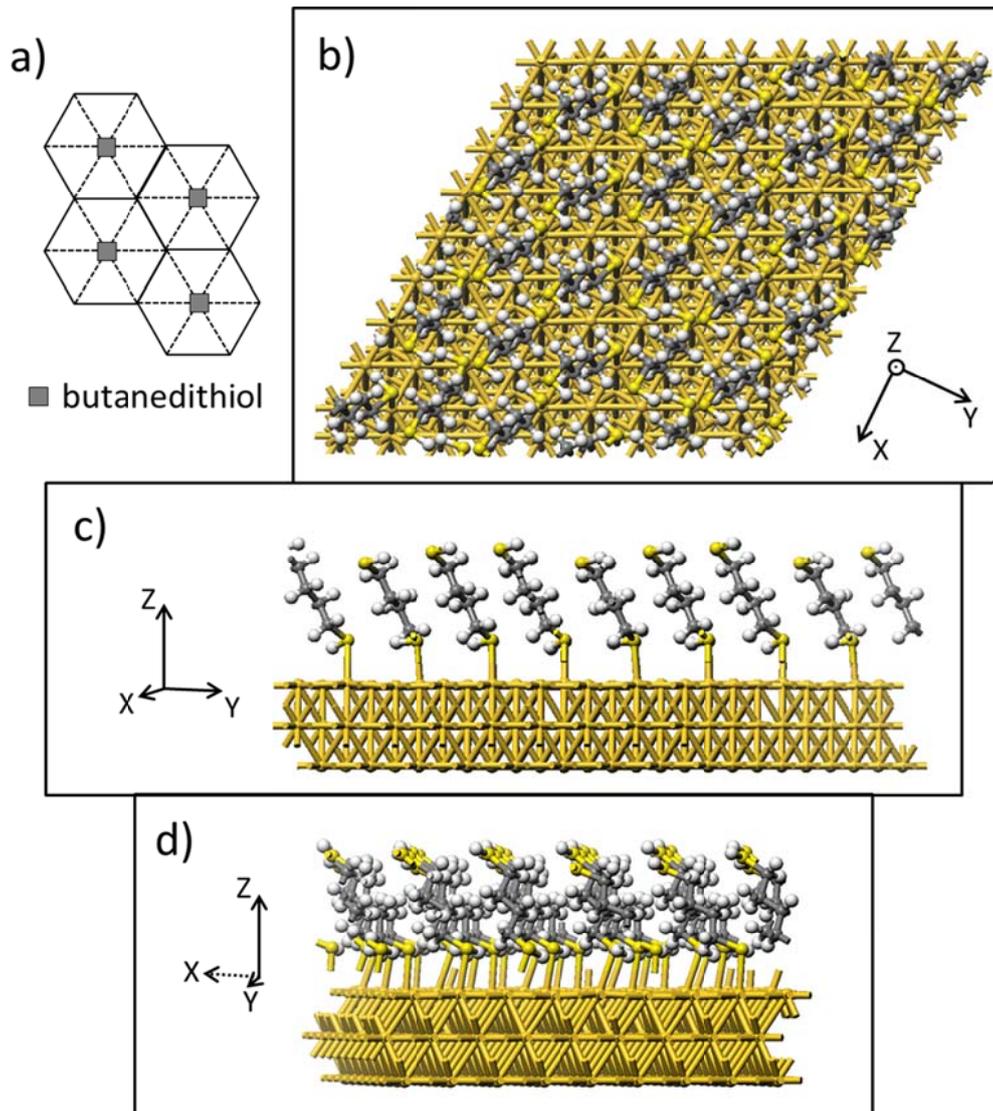


Figure 81 : adsorption d'une monocouche de 27 molécules de BDT sur la surface Au(111) a) schéma des sites d'adsorption et de la structure de co-adsorption en $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, taux de recouvrement 1/3 ML, b) vu de dessus et c) et d) deux vues de côté.

Ainsi en reprenant les énergies totales de la surface d'or et de la molécule isolée, l'énergie d'adsorption normalisée par molécule vaut $E_{ads}^{27BDT} = -1.20$ eV/molec soit 0.19 eV de plus que la molécule isolée adsorbée sur Au(111) (voir Tableau 13). L'auto-assemblage des molécules est donc stabilisant pour le système. Cet effet stabilisant (-0.19 eV/molec) par rapport à l'adsorption isolée provient majoritairement d'un gain significatif de l'énergie de dispersion (-0.43 eV/molec) compensé en partie par une perte de covalence (+0.24 eV/molec), lié à l'éloignement des molécules de la surface. L'ensemble des résultats des systèmes Au_{3c}-1BDT et Au_{3c}-27BDT sont résumés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : évolution du feuillet Au3c après adsorption d'une molécule de BDT (Au3c-1BDT) et d'une SAM de 27 molécules (Au3c-27BDT) en termes de distance (Au-Au et Au-S), d'angles d'inclinaisons (zénithaux et azimutaux), d'énergie d'adsorption, E_{ads} , des contributions d'énergie de dispersion et de covalence (ΔE_{disp} , ΔE_{cov}) et de travail de sortie Φ .

Systèmes	d_{Au-Au} (Å)	d_{Au-S} (Å)	E_{ads} (eV)	ΔE_{disp} (eV)	ΔE_{cov} (eV)	Angle zénithal (°)	Angle azimutal (°)	Φ (eV)
Au3c	2.90 - 2.97							5.23
1BDT / Au3c		2.51	-1.01	-0.72	-0.29	46.8	0	5.21
27BDT / Au3c		2.66	-1.20	-1.15	-0.05	49.6	7 - 36	5.12

Le travail de sortie de ce système est de 5.12 eV, confirmant l'abaissement du travail de sortie de la surface d'or par l'adsorption de molécules dithiols.

I.4. Nanoparticule Au201 dans le vide

Le système de nanoparticule étudié est un octaèdre tronqué composé de six facettes carrées avec une orientation (100) et huit facettes hexagonales avec une orientation (111). La géométrie en volume de ce solide est représentée sur la Figure 82 a). Cette nanoparticule est composée de 201 atomes d'or et mesure environ 18 Å de diamètre. Dans la structure initiale, les plans d'or étaient tous parfaitement alignés comme dans le bulk mais après optimisation de la géométrie, nous pouvons observer un gonflement des facettes : la nanoparticule s'est globalement arrondie ou sphérisée (voir Figure 82 b)). La distorsion des plans d'or dans la nanoparticule est également bien visible sur les deux vues de côté en Figure 82 c) et d). Les longueurs des liaisons interatomiques sont donc également modifiées : elles varient de 2.78 à 3.01 Å. Dans notre système la nanoparticule est orientée telle que reposant sur une facette hexagonale (voir Figure 82 e)).

Le travail de sortie calculé de la nanoparticule vaut 4.87 eV. Cette valeur est nettement abaissée par comparaison aux 5.23 eV calculé sur le feuillet d'or (111).

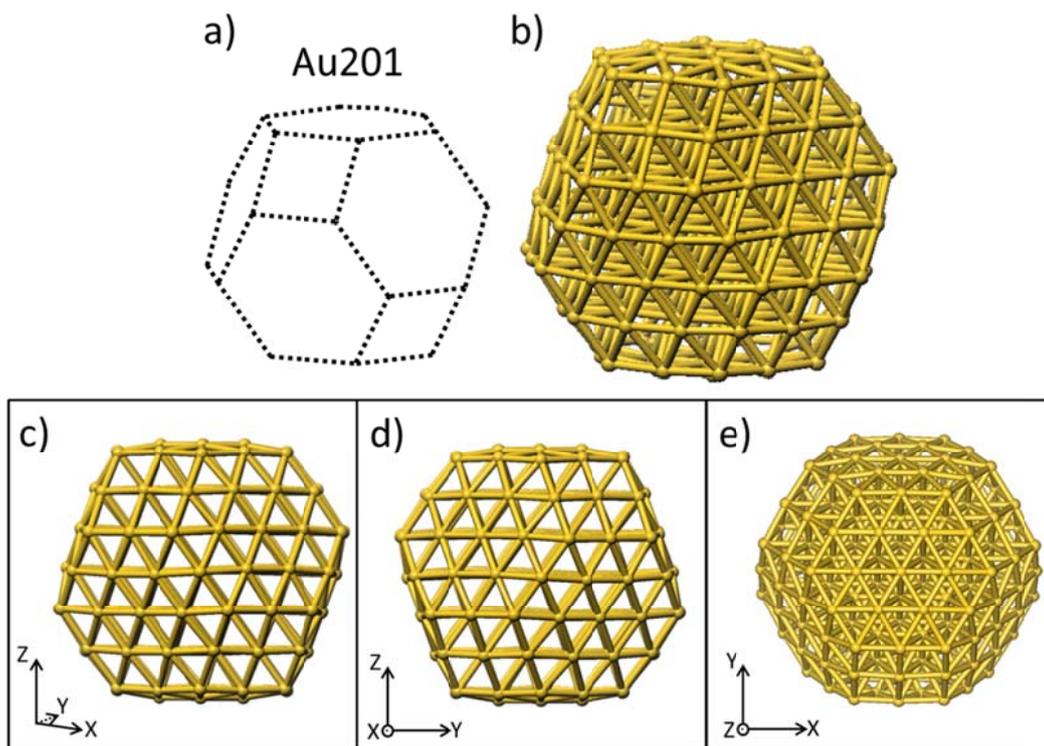


Figure 82 : a) schéma de l'octaèdre tronqué correspondant à b), la géométrie de la NP Au₂₀₁ optimisée. c) et d) deux vues de côté de la NP et e) vue de dessus.

I.5. Adsorption d'une molécule sur Au₂₀₁

La nanoparticule Au₂₀₁ est ensuite fonctionnalisée avec une molécule de 5-mercaptopentanoic acid (MPA). La structure optimale de la molécule (conformère tout *trans*) est donnée en Figure 83 a) : elle est identique à celle utilisée expérimentalement, mais avec une chaîne alcane plus courte. La longueur de la chaîne a été choisie pour garder un espace vide suffisant compte tenu des contraintes de taille limite de boîte 3D (voir chapitre de la méthodologie). Notons que la molécule utilisée pour les modèles avec la fonctionnalisation amine a également quatre carbones : 4-aminobutane-1-thiol (ABT). Les résultats relatifs à cette molécule seront donnés à la fin de la 3^{ème} partie (voir partie III.4). Les longueurs des liaisons C-S et C-H mesurent respectivement 1.82 et 1.10 Å. Sur la fonction chimique les liaisons O-H, O-C et O=C mesurent respectivement 0.98, 1.37 et 1.22 Å. Les angles C-C-S et O-C=O mesurent respectivement 115° et 122°.

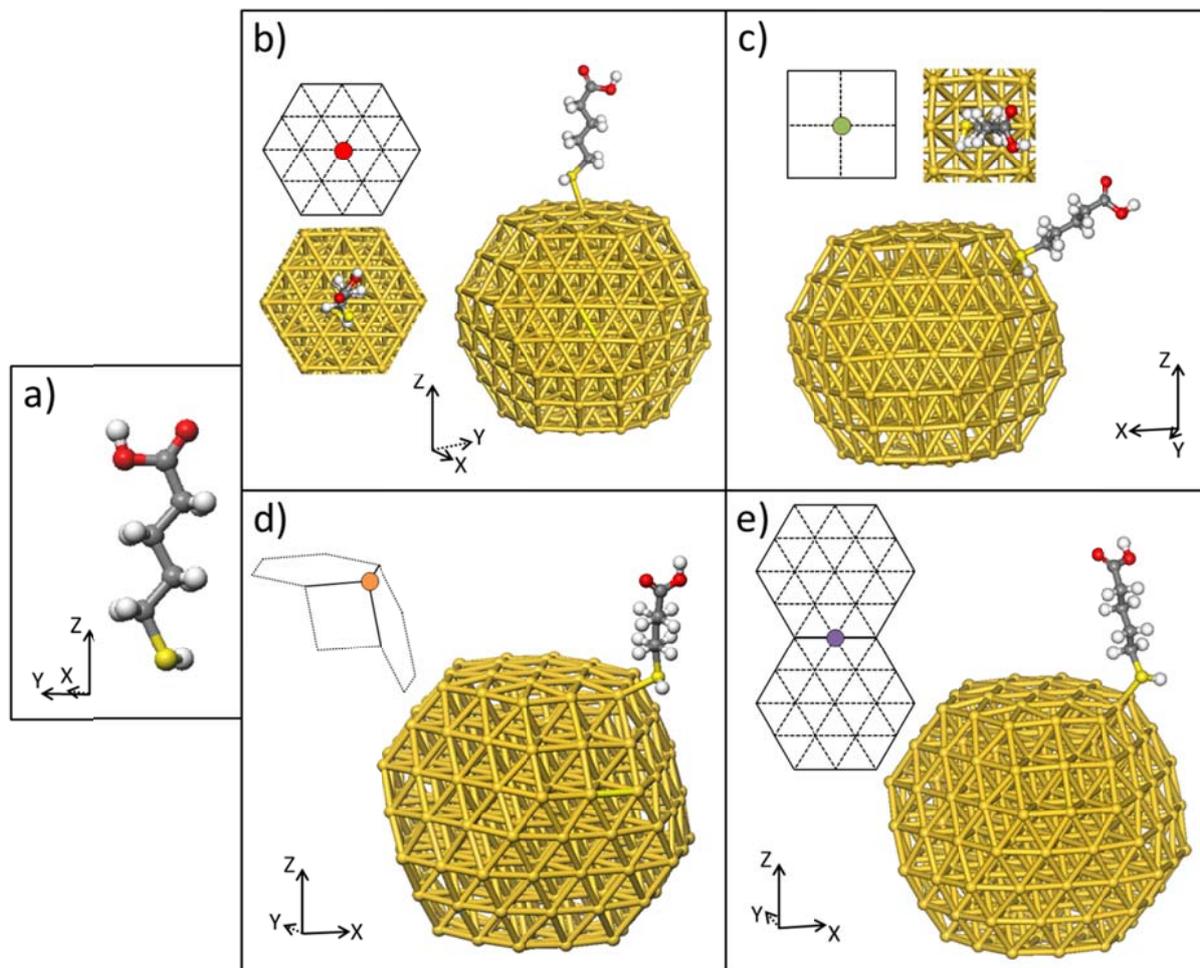


Figure 83 : a) molécule de 5-mercaptopentanoic acid (MPA). Cette molécule est adsorbée sur 4 sites apicaux différents de la nanoparticule : b) au centre d'une facette hexagonale, schématisée en rouge avec en insert une vue de dessus de la facette c) au centre d'une facette carrée, schématisée en vert avec en insert une vue de dessus de la facette d) sur un coin, schématisée en orange et e) sur une arrête entre deux facettes hexagonales, schématisée en violet.

Comme la nanoparticule est un octaèdre tronqué, plusieurs sites d'adsorption apicaux non équivalents sont possibles (facettes, arrêtes, coin). Quatre sites d'adsorption de la nanoparticule ont été testés (liste non exhaustive) : un atome d'or au centre d'une facette hexagonale, un atome au centre d'une facette carrée, un atome de coin entre 3 facettes et enfin un atome au milieu d'une arrête entre deux facettes hexagonales. Les géométries optimisées de ces quatre structures d'adsorption sont présentées respectivement en Figure 83 b), c), d) et e). La molécule MPA sur la facette hexagonale est adsorbée de façon orthogonale à la surface et la liaison Au-S mesure 2.65 Å. Lors de la relaxation le groupement COOH ne pivote pas vers la facette. La molécule adsorbée sur la facette carrée est également adsorbée verticalement à la surface mais la liaison Au-S mesure 2.45 Å. La liaison Au-S adsorbée sur un coin mesure 2.45 Å et celle adsorbée au milieu d'une arrête mesure 2.47 Å. Ces quatre longueurs de liaisons sont résumées dans le Tableau 15 pour l'analyse de l'adsorption de la SAM sur Au201.

Le site d'adsorption le plus favorable est le centre de la facette carrée avec une énergie d'adsorption de -0.93 eV (voir Tableau 14). La part de dispersion dans cette énergie d'adsorption est de 53%. Par

opposition le site le moins favorable est le centre de la facette hexagonale avec une énergie d'adsorption de -0.63 eV. De plus cette adsorption est gouvernée par la dispersion à hauteur de 73 %, comme pour la molécule de BDT. Mais bien que les deux molécules soient adsorbées sur une face (111) l'adsorption est moins forte de 0.38 eV ($E_{ads}^{BDT} = -1.01$ eV et $E_{ads}^{MPA} = -0.63$ eV). Cela peut provenir du fait que la molécule de BDT est adsorbée sur une surface infinie contrairement à la molécule de MPA qui est adsorbée sur une facette finie : les effets de dispersion sur la facette de la nanoparticule sont donc plus localisés donnant lieu à une adsorption moins forte.

Les énergies d'adsorption sur le coin et sur l'arrête sont respectivement de -0.82 et -0.83 eV (voir Tableau 14). Les parts de dispersion dans ces énergies sont respectivement de 41 et 48 %. La dispersion est moins importante pour ces deux géométries car dans les deux cas les atomes d'or sont plus loin de la molécule et interagissent moins.

Tableau 14 : énergies d'adsorption, E_{ads} , contributions en covalence, ΔE_{cov} , et en dispersion ΔE_{disp} d'une molécule de MPA adsorbée sur Au201 : sur une facette carrée (en vert), sur un coin (en orange), au centre d'une face hexagonale (en rouge) et sur une arête entre deux faces hexagonales (en violet). E_{ads} , ΔE_{cov} et ΔE_{disp} de la molécule de BDT sur Au3c sont rappelées pour comparaison.

	E_{ads} (eV)	ΔE_{cov} (eV)	ΔE_{disp} (eV)
BDT / Au(111)	-1.01	-0.29	-0.72
MPA / Au201 ● Face carrée	-0.93	-0.44	-0.49
MPA / Au201 ● Face hexagonale	-0.63	-0.17	-0.46
MPA / Au201 ● Coin	-0.82	-0.48	-0.34
MPA / Au201 ● Arête	-0.83	-0.43	-0.40

Le travail de sortie du système le plus stable, c'est à dire la molécule adsorbée sur la facette carrée, est de 4.84 eV. L'adsorption de la molécule diminue donc le travail de sortie de la nanoparticule de 0.03 eV. Les fonctions de sortie des autres molécules sur les trois autres sites d'adsorption sont similaires.

I.6. Adsorption de 22 molécules sur Au201

La nanoparticule Au201 a ensuite été fonctionnalisée entièrement par la molécule de MPA par adsorption de 22 molécules. Le choix de la supercellule (symétrie hexagonale) provient du système d'interface complet qui sera présenté plus tard dans ce chapitre (voir partie II). Nous reviendrons plus en détail sur la géométrie et l'énergie d'adsorption en fonction de chaque type de site. Ce nombre de 22 molécules est le nombre maximal de molécules pouvant être adsorbées compte tenu de la taille de la supercellule du système complet et de la périodicité. Le fait que seules les facettes supérieures sont recouvertes de molécules adsorbées provient du modèle d'interface complète où la partie inférieure de la nanoparticule Au201 est en interaction avec la SAM de dithiols (donc peu de place pour pouvoir adsorber des molécules). La Figure 84 est une vue de dessus de la nanoparticule fonctionnalisée par les 22 molécules reproduite par périodicité dans les deux directions X et Y. La

supercellule est délimitée en pointillés verts. Nous pouvons constater qu'aux frontières de la supercellule entre deux nanoparticules les molécules s'enchevêtrent, ce qui constitue une limite par rapport à la représentativité du modèle ou à son réalisme. Expérimentalement nous avons vu dans le chapitre 5 que les nanoparticules fonctionnalisées et supportées étaient distantes d'au moins cent nanomètres.

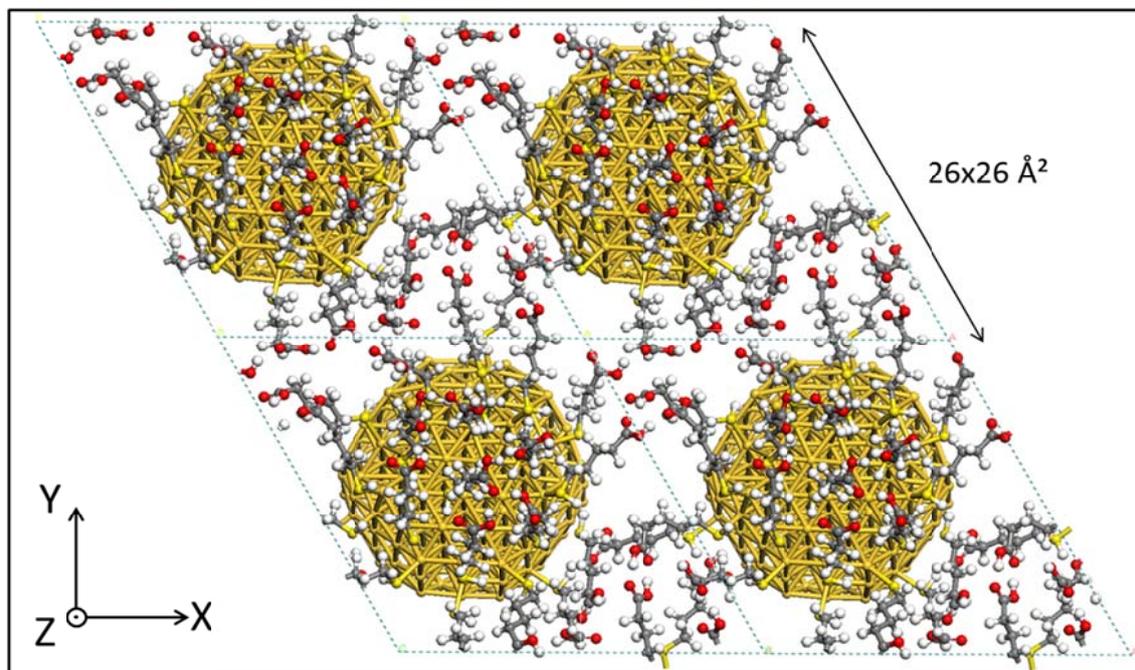


Figure 84 : nanoparticule Au₂₀₁ fonctionnalisée avec 22 molécules MPA et reproduite par périodicité dans les deux directions X et Y. La supercellule est délimitée en pointillés verts.

Maintenant nous allons voir plus en détail les comportements des molécules sur les sites d'adsorption de la nanoparticule. La Figure 85 a) est un schéma des facettes de la partie supérieure de la nanoparticule où sont marquées les positions des 22 molécules de MPA :

- 1 MPA au centre de la facette hexagonale supérieure (en rouge)
- 6 MPA aux 6 coins de de la facette hexagonale supérieure (en orange)
- 6 MPA au milieu des arêtes entre la facette hexagonale supérieure et les facettes hexagonales de la couronne supérieure (en violet)
- 3 MPA aux centres des facettes carrées de la couronne supérieure (en vert)
- 6 MPA sur les facettes hexagonales de la couronne supérieure (en bleu).

Deux vues de côtés sont présentées en Figure 85 b) et c). Sur ces deux vues l'étalement dans l'espace des molécules n'est pas isotrope : les molécules sont resserrées dans la direction Y et étalées en éventail dans la direction X. Cela provient des effets de contrainte latérale due à la périodicité du système d'interface complet.

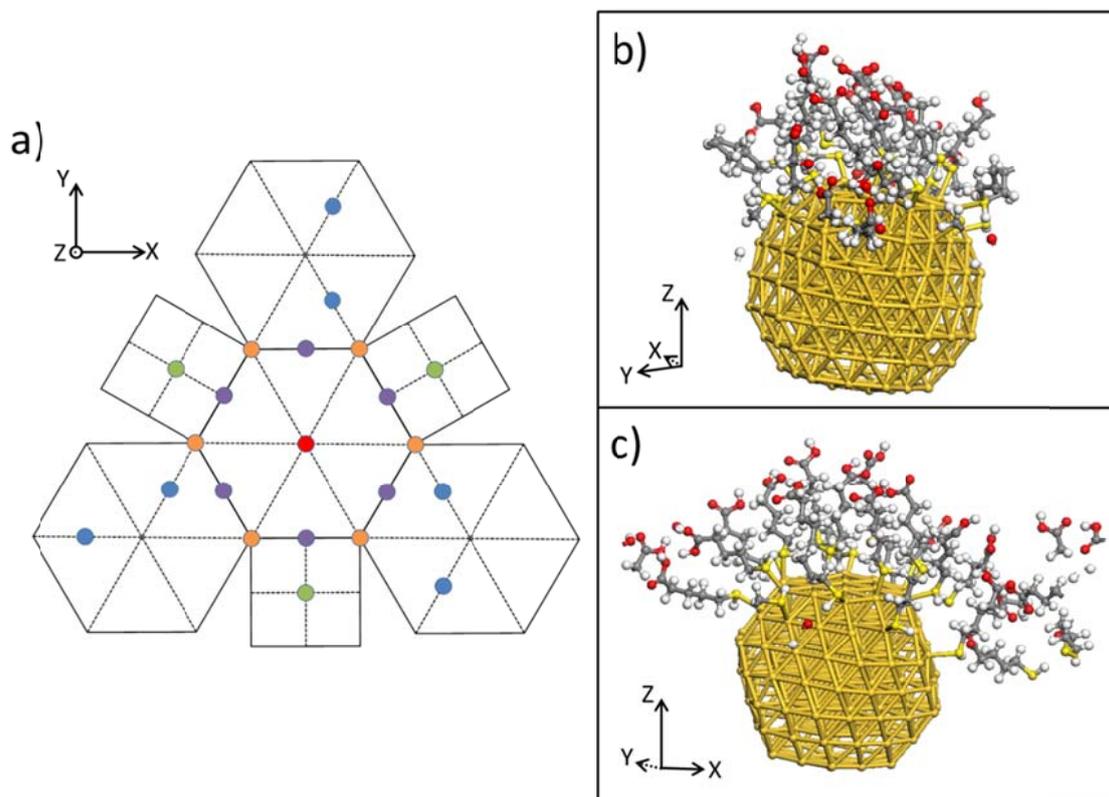


Figure 85 : a) schéma des 22 sites apicaux d'adsorption des molécules de 5-mercaptopentanoic acid adsorbées sur la nanoparticule : 1 au centre de la facette hexagonales supérieure (en rouge), 6 aux coins (en orange), 6 au milieu des arêtes entre deux facettes hexagonales (en violet), 3 au centre des facettes carrées de la couronne supérieure (en vert) et 6 sur 3 facettes hexagonales de la couronne supérieure (en bleu). b) et c) deux vues de la nanoparticule fonctionnalisée par les 22 molécules. Certaines chaînes de molécules sont coupées par la périodicité.

De manière similaire à la SAM de dithiols, l'interaction des 22 molécules entre elles doit modifier leur force d'adsorption sur la nanoparticule par rapport aux cas d'adsorptions isolées. Cependant chaque type de site d'adsorption conserve un comportement particulier. Selon le type de site d'adsorption, des éloignements plus ou moins prononcées des molécules sont observés. D'une manière générale nous pouvons observer des rotations de molécules autour de leur axe pour s'adapter à la conformation des autres molécules.

Si nous nous en référons à la longueur des distances Au-S, les molécules les plus fortement liées à la nanoparticule aux centres des facettes carrées (en vert sur le schéma de la Figure 85 a)) conservent une distance moyenne Au-S de 2.47 Å (après optimisation de géométrie) proche de la valeur de l'adsorption isolée sur ce site (voir Tableau 15). De même pour les molécules de MPA liées aux coins (en orange sur le schéma de la Figure 85 a) avec une distance moyenne Au-S mesurée de 2.49 Å. Par contre les molécules liées aux facettes hexagonales (en rouge et en bleu sur le schéma de la Figure 85 a)) se désorbent davantage de la surface avec une distance Au-S moyenne mesurée de 2.74 Å. Les molécules de MPA qui s'éloignent le plus de la surface sont les molécules liées aux arêtes (en violet sur le schéma de la Figure 85 a)) avec une distance moyenne mesurée de 2.75 Å. La distance Au-S pour la molécule de BDT sur la surface Au(111) (voir section I.2 et I.3) est rappelée pour information dans le Tableau 15.

Tableau 15 : longueur (Å) de la liaison Au-S pour la molécule de BDT adsorbée sur Au(111), et pour la molécule de MPA adsorbée sur les quatre types de sites de la nanoparticule Au201 : lorsque la molécule est isolée et dans le cas de la SAM.

	Liaison Au-S (Å)	
	1 molécule	SAM
BDT / Au(111)	2.51	2.66
MPA / Au201 ● Face carrée	2.45	2.47
MPA / Au201 ● Coin	2.45	2.49
MPA / Au201 ● + ● Face hexagonale	2.65	2.74
MPA / Au201 ● Arête	2.47	2.75

L'énergie moyenne de co-adsorption des 22 molécules MPA sur Au201 est de -1.22 eV/molec (voir Tableau 16 1), la part de dispersion, ΔE_{disp} , étant de 62%, soit -0.76 eV). Celle-ci peut être comparée à la somme des énergies d'adsorption isolées correspondant à 6 MPA sur les sites de coins, 6 MPA sur les sites apicaux des centres des arêtes jouxtant deux facettes hexagonales, 7 MPA sur les facettes hexagonales et 3 MPA sur les facettes carrées (modèle purement additif voir Tableau 16 2)). Cette valeur de modèle additif de co-adsorption est de -0.78 eV/molec. Ainsi chaque molécule MPA gagne donc -0.44 eV par rapport à cette référence fictive où les 22 MPA se co-adsorbent sans interagir les unes avec les autres (ni directement, ni indirectement via la nanoparticule Au201). Ce gain global de -0.44 eV est la résultante de deux gains concomitants : -0.34 eV/molec pour l'énergie de dispersion ΔE_{disp} , et -0.10 eV/molec pour l'énergie de covalence ΔE_{cov} . Ceci est donc différent du cas de la SAM de BDT sur Au(111) où le gain total par rapport à l'adsorption isolée résultait de deux contributions de signe opposé qui se compensaient en partie (cf. 1.3 Tableau 13). Ici le moindre gain relatif à l'énergie de dispersion provient essentiellement de la perte de symétrie dans la structure de co-adsorption dans la nanoparticule : la structure est moins bien organisée par rapport au cas Au(111). En revanche le gain simultané relatif à l'énergie de covalence résulte de deux processus antagonistes pour la stabilité : désorption des molécules MPA (perte de stabilité) et formation de liaison hydrogène par les terminaisons acides carboxyliques (COOH) (gain de stabilité). Cette énergie d'adsorption de l'auto-assemblage de molécule de MPA sur la nanoparticule est comparable à celle des molécules de BDT sur la surface d'or (111).

Le travail de sortie calculé du système Au201-22MPA est de 4.53 eV. La fonctionnalisation par les 22 molécules de MPA entraîne donc une forte diminution du travail de sortie de la nanoparticule dans le vide de 0.31 eV.

Tableau 16 : énergies d'adsorption, E_{ads} , contributions en covalence ΔE_{cov} et en dispersion ΔE_{disp} d'une molécule de MPA adsorbée sur Au201 : facette carrée (en vert), coin (en orange), sur une face hexagonale du dessus (en bleu ou rouge). Valeurs des énergies normalisées par molécule E_{ads} , ΔE_{cov} et ΔE_{disp} lors de l'adsorption de 22 molécules : 1) valeurs moyennes (résultat du calcul sur Au201-22MPA) et 2) modèle additif (fictif, co-adsorption sans interaction).

	Eads (eV)	ΔE_{cov} (eV)	ΔE_{disp} (eV)
● MPA / Au201 Face carrée	-0.93	-0.44	-0.49
● MPA / Au201 Coin	-0.82	-0.48	-0.34
● + ● MPA / Au201 Face hexagonale	-0.63	-0.17	-0.46
● MPA / Au201 Arête	-0.83	-0.43	-0.40
1) 22MPA / Au201 (énergie moyenne)	-1.22	-0.46	-0.76
2) 22MPA / Au201 (modèle additif)	-0.78	-0.36	-0.42

I.7. Adsorption de 27 MPA sur le feuillet d'or Au7c

Afin de modéliser une nanoparticule de plus grande taille nous avons utilisé un feuillet Au(111) à 7 couches Au7c. Le feuillet Au7c a ensuite été fonctionnalisé par 27 molécules de MPA en choisissant à nouveau une supercellule respectant la périodicité du système d'interface complet. Les sites d'adsorption apicaux sont identiques à ceux des 27 BDT sur le feuillet Au3c, définissant ainsi un taux de recouvrement identique de 1/3 ML (voir la vue de dessus en Figure 86). Les chaînes des 27 molécules pointent dans la même direction avec angle d'inclinaison des molécules d'environ 50° par rapport à la surface d'or comme pour la SAM de BDT. Cependant l'orientation de la fonction COOH n'est pas isotrope, elle est différente pour chaque molécule : la fonction COOH pivote autour de l'axe de la molécule le long de la normale à la surface et peut être parallèle ou orthogonal à la surface (voir Figure 86).

La structure du feuillet d'or Au7c est peu modifiée par l'adsorption de la SAM de MPA hormis des déplacements d'atomes d'or de surface similaires à ceux observés pour la molécule de BDT sur Au3c. Les longueurs des liaisons Au-S sont très proches avec une valeur moyenne sur 25 molécules de 2.65±0.04 Å. Seules deux molécules se sont vraiment éloignées de la surface avec une distance Au-S d'environ 3.10 Å.

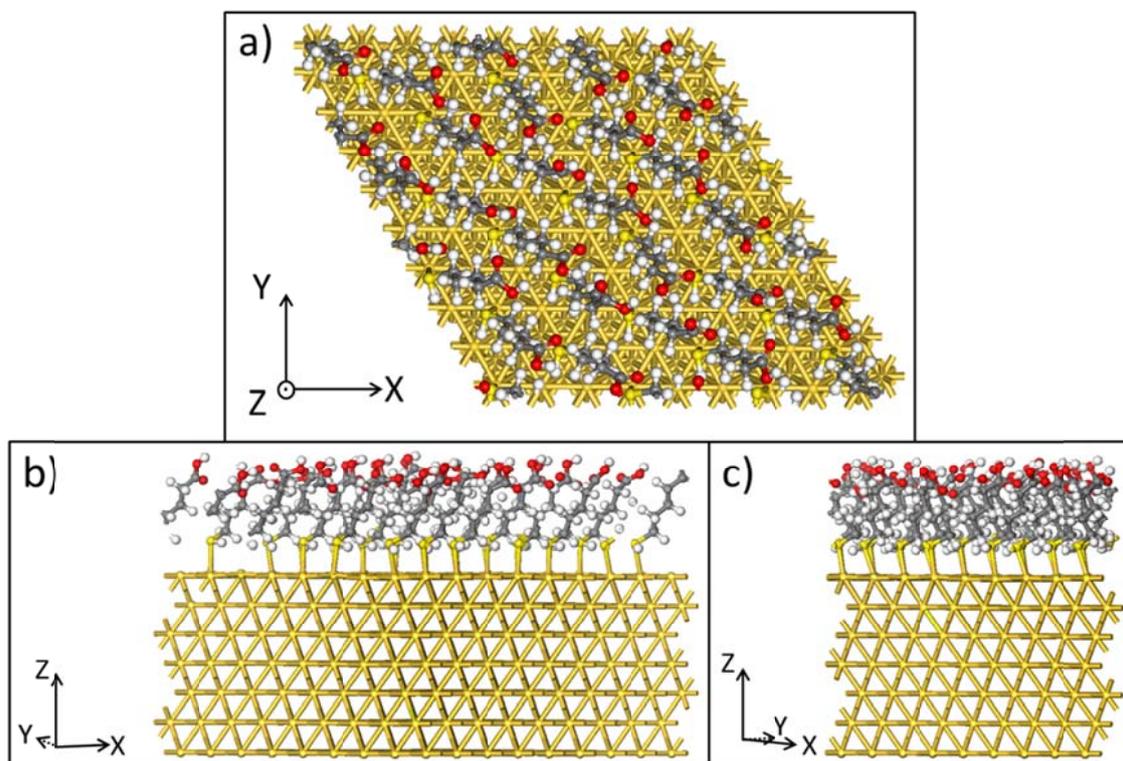


Figure 86 : 27 molécules de MPA sur le feuillet Au(111) à 7 couches – la structure de co-adsorption est de type $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ avec un taux de recouvrement 1/3 ML : a) vue de dessus, b) et c) vues de côté.

L'énergie d'adsorption d'une molécule MPA sur Au(111) 7c est de -1.07 eV (structure non montrée). Celle-ci est donc légèrement plus favorable que l'adsorption de la molécule de BDT sur Au_{3c} (-1.01 eV). Pour le système de 27 molécules de MPA sur Au_{7c} l'énergie d'adsorption par molécule de -1.35 eV/molec (voir Tableau 17). Cette énergie d'adsorption moyenne est due à 86 % à des interactions de type Van der Waals. L'auto-assemblage des molécules MPA stabilise donc à nouveau chaque molécule, et ceci d'une valeur de -0.28 eV (un gain un peu plus faible que dans le cas Au₂₀₁ vu précédemment). Ce gain est de nouveau la résultante de deux gains concomitants (-0.20 eV/molec au niveau dispersion et -0.08 eV/molec au niveau covalence). Lorsque l'on compare les SAM des BDT sur Au_{3c} et des MPA sur Au_{7c}, la contribution de la dispersion dans l'énergie d'adsorption moyenne est très proche dans les 2 systèmes (voir Tableau 17). Les molécules de MPA sont donc plus fortement liées à l'or que les molécules de BDT par un gain de covalence dans les liaisons (-0.13 eV/molec). Ce dernier est essentiellement dû à la présence de liaisons hydrogène via les groupements COOH dans le SAM des MPA.

Tableau 17 : énergies d'adsorption, E_{ads} , contributions en covalence ΔE_{cov} et en dispersion ΔE_{disp} normalisées par molécules pour les systèmes complètement fonctionnalisés Au201 avec 22 MPA, Au7c avec 27 MPA et le support A3c avec 27 BDT.

	E_{ads} (eV)	ΔE_{cov} (eV)	ΔE_{disp} (eV)
22MPA / Au201	-1.22	-0.46	-0.76
27MPA / Au7c	-1.35	-0.19	-1.16
27BDT / Au3c	-1.20	-0.05	-1.15

Le travail de sortie du feuillet d'or Au7c fonctionnalisé avec la SAM de MPA sera présenté dans la partie III.1.

II. Modèles des interfaces complexes

Dans cette partie nous allons analyser les deux systèmes d'interfaces complexes de nanoparticules fonctionnalisées et supportées : le modèle de la petite particule Au201 et le modèle de la grande particule avec la facette infinie de type Au7c.

II.1. Modèle de nanoparticules Au201 fonctionnalisée et supportée

La première interface complexe étudiée est celle de la nanoparticule Au201. La géométrie de l'interface est présentée en Figure 87. Lors de la construction de l'interface la particule était liée par 7 liaisons sur une facette hexagonale à la SAM de BDT, parallèlement au support. Après optimisation géométrique, nous pouvons constater sur les vues de côté que la nanoparticule s'est penchée sur la SAM de BDT et que les liaisons ont été modifiées. Ce résultat sera analysé en détail dans le prochain paragraphe.

L'orientation des molécules de BDT dans la SAM est modifiée par l'adsorption de la nanoparticule fonctionnalisée. Ces modifications sont résumées sur la Figure 87 f). Trois paramètres sont étudiés pour caractériser cette SAM : la distance interatomique Au-S de chaque molécule, l'angle d'inclinaison zénithal des molécules avec la surface d'or et l'angle d'orientation azimutal avec l'axe X. Deux familles de molécules BDT sont étudiées : les molécules de BDT non liées à la nanoparticule, en gris et les cinq molécules de BDT formant une liaison Au-S avec la nanoparticule. Deux autres molécules, situées sous la nanoparticule mais ne formant pas de liaison sont également analysées. Elles sont schématisées en orange sur la Figure 87 f). Les liaisons Au-S sur Au3c des molécules de BDT liées à la nanoparticule sont légèrement plus courtes que celles des autres molécules (2.62 Å). L'angle d'inclinaison zénithal de ces molécules augmente d'un degré en moyenne et passe de 47° à 48°. L'orientation des molécules avec leur angle azimutal est davantage modifiée par l'adsorption de la nanoparticule. L'orientation des molécules est davantage désordonnée et l'angle azimutal est diminué surtout pour les cinq molécules formant une liaison : d'environ 20 degrés il passe à moins de 10°.

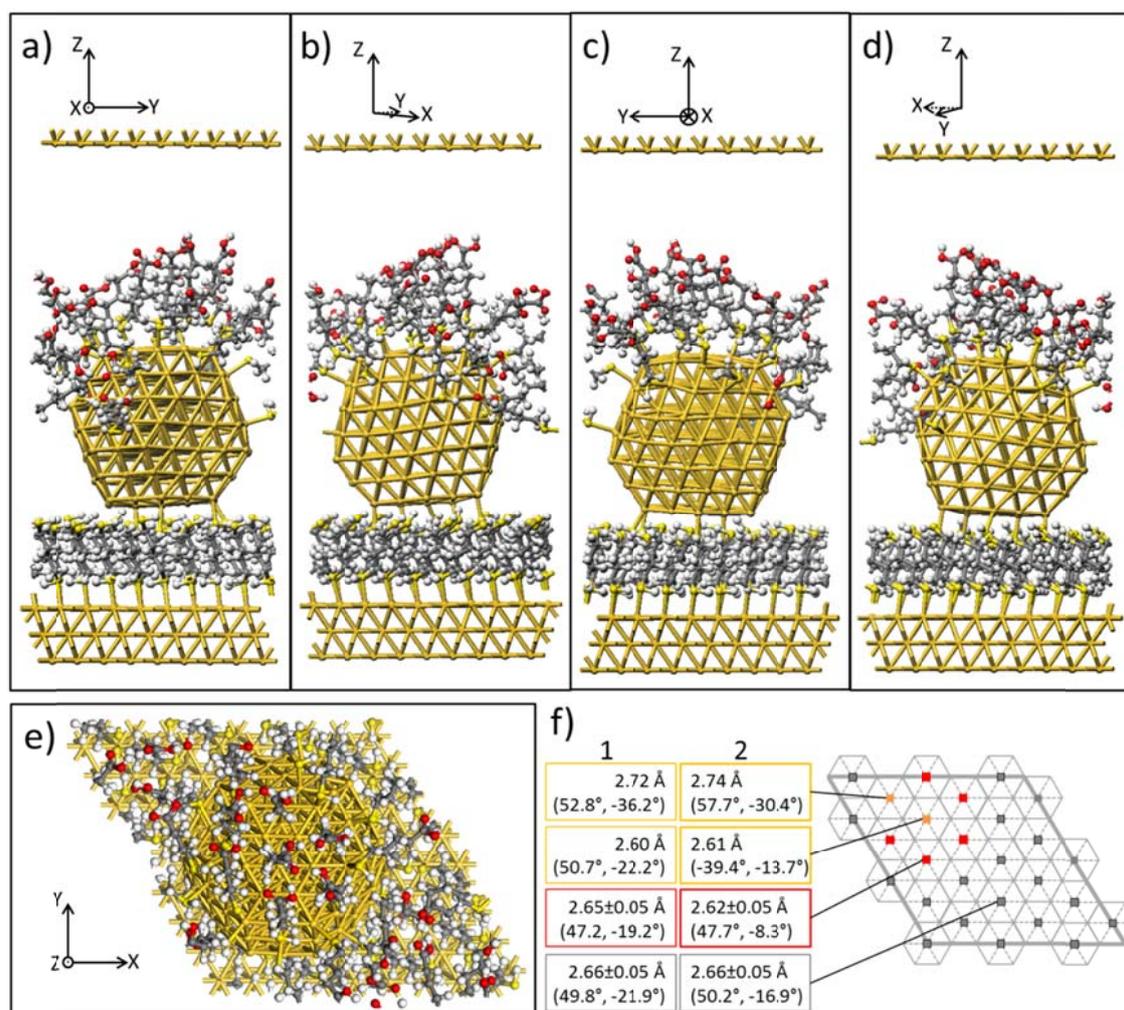


Figure 87 : interface complexe de la nanoparticule Au₂₀₁ supportée sur Au_{3c} par une SAM de BDT et fonctionnalisée par 22 molécules de MPA : 4 vue de côté a), b) c) et d) et une vue de dessus en e) . f) : analyse en encadré de la distance Au-S (Å), de l'angle d'inclinaison par rapport à la surface (°) et de l'orientation de la molécule par rapport à l'axe X (°). En 1 avant adsorption d'Au₂₀₁ et 2 après. Il y a 3 familles de dithiols : les dithiols non liés à la nanoparticule (en gris), les dithiols formant une liaison Au-S avec la nanoparticule (en rouge) et deux dithiols non liés à la nanoparticule mais situés en-dessous (en orange).

L'adsorption de la nanoparticule sur son support modifie très légèrement la géométrie des 22 molécules de MPA : une légère contraction des liaisons Au-S peut être mesurée mais elle est en moyenne inférieure à 0.02 Å.

L'énergie totale d'adsorption de la particule Au₂₀₁ fonctionnalisée sur le support de la SAM de BDT est de -6.13 eV. Comme la particule est liée au support par 5 liaisons, cela donne une énergie d'adsorption de la particule par molécule de BDT de -0.88 eV, dont 81% sont dus à de la dispersion (voir Tableau 18). Par comparaison l'énergie d'adsorption de la particule Au₂₀₁ non fonctionnalisée sur le même support était de -7.26 eV, soit -1.03 eV par molécule de BDT (la particule non fonctionnalisée est liée par 7 molécules de BDT). 73% de cette énergie, soit -0.75 eV sont dus à de la dispersion. La fonctionnalisation de la particule a donc un effet déstabilisant sur son greffage sur la SAM de BDT. Cet effet déstabilisant est dû à la fois à une perte totale de dispersion de 0.04 eV et à la fois à une perte totale de covalence de 0.11 eV.

Tableau 18 : effet de la fonctionnalisation : énergie d'adsorption de la nanoparticule Au201, Eads, normalisée par molécule de BDT en interaction avec celle-ci, et de la nanoparticule Au201 fonctionnalisée par 27 MPA. Les contributions en covalence ΔE_{cov} et en dispersion ΔE_{disp} sont indiquées.

	Eads (eV/molec-BDT)	ΔE_{cov} (eV/molec-BDT)	ΔE_{disp} (eV/molec-BDT)
Au201 / Au3c27BDT	-1.04	-0.28	-0.75
Au201 + 22 MPA / Au3c27BDT	-0.89	-0.16	-0.74

L'énergie d'adsorption totale des 22 molécules de MPA pour ce système est de -25.6 eV. En rapportant cette énergie d'adsorption totale à une énergie d'adsorption par molécule nous obtenons -1.17 eV (voir Tableau 19). Le support d'Au3c avec la SAM de BDT est donc déstabilisant et fait perdre 0.06 eV d'énergie par molécule de MPA. La part de dispersion dans l'énergie d'adsorption de l'interface complexe est de 64 % soit environ -0.75 eV. Cela indique donc que l'énergie perdue lorsque le système Au201+SAM de MPA est en interaction avec le support (Au(111)+SAM dithiols) est à la fois due à une perte de covalence de 0.04 eV/molec mais aussi due à une perte en dispersion de 0.02 eV/molec.

Tableau 19 : effet du support : énergie d'adsorption, Eads, normalisée par molécule de MPA, de la SAM de MPA sur Au201 et sur Au201 avec son support Au3c27BDT. Les contributions en covalence ΔE_{cov} et en dispersion ΔE_{disp} sont indiquées.

	Eads (eV/molec-MPA)	ΔE_{cov} (eV/molec-MPA)	ΔE_{disp} (eV/molec-MPA)
22MPA / Au201	-1.22	-0.46	-0.76
22 MPA / Au201 + Au3c27BDT	-1.17	-0.42	-0.75

Le travail de sortie calculé du système est de 4.83 eV, c'est-à-dire que la présence du support d'or fonctionnalisé par la SAM de BDT entraîne une augmentation du travail de sortie de 0.3 eV par rapport à celui de la nanoparticule fonctionnalisée (Au201+SAM de MPA). Il y a donc deux effets opposés agissant sur le travail de sortie, si l'on prend comme point de départ la nanoparticule avec 1 molécule MPA (4.84 eV) : la SAM de 22 MPA diminue le travail de sortie de la nanoparticule (4.53 eV) et le support + SAM de dithiols l'augmente (4.83 eV). De plus, la présence du support + SAM de dithiols sous la nanoparticule non fonctionnalisée augmente son travail de sortie de 4.87 eV (Au201 dans le vide) à 5.22 eV.

II.2. Modèle de facette Au7c fonctionnalisée et supportée

Le deuxième modèle étudié est le système de grande nanoparticule modélisée avec le feuillet d'or Au(111) 7c, supportée et fonctionnalisée. La géométrie optimale du système est présentée en Figure 88.

Après adsorption du feuillet d'or Au7c les molécules de BDT de la SAM sous-jacente ont tendance à se redresser à la verticale : l'angle zénithal moyen sur les 27 molécules passe de 49.1° à 52.3° (voir

Figure 88 f)). Il y a également une rotation d'ensemble des molécules et l'angle moyen azimutal passe de -22.5° à -15.4° . Les liaisons Au-S relatives au support Au_{3c} sont également modifiées : la longueur moyenne passe de 2.66 Å à 2.73 Å. Ce résultat est donc opposé à celui observé lors du raccourcissement des liaisons Au-S entre Au_{3c} et la SAM de thiols, pour les molécules en interaction avec la nanoparticule Au₂₀₁ fonctionnalisée.

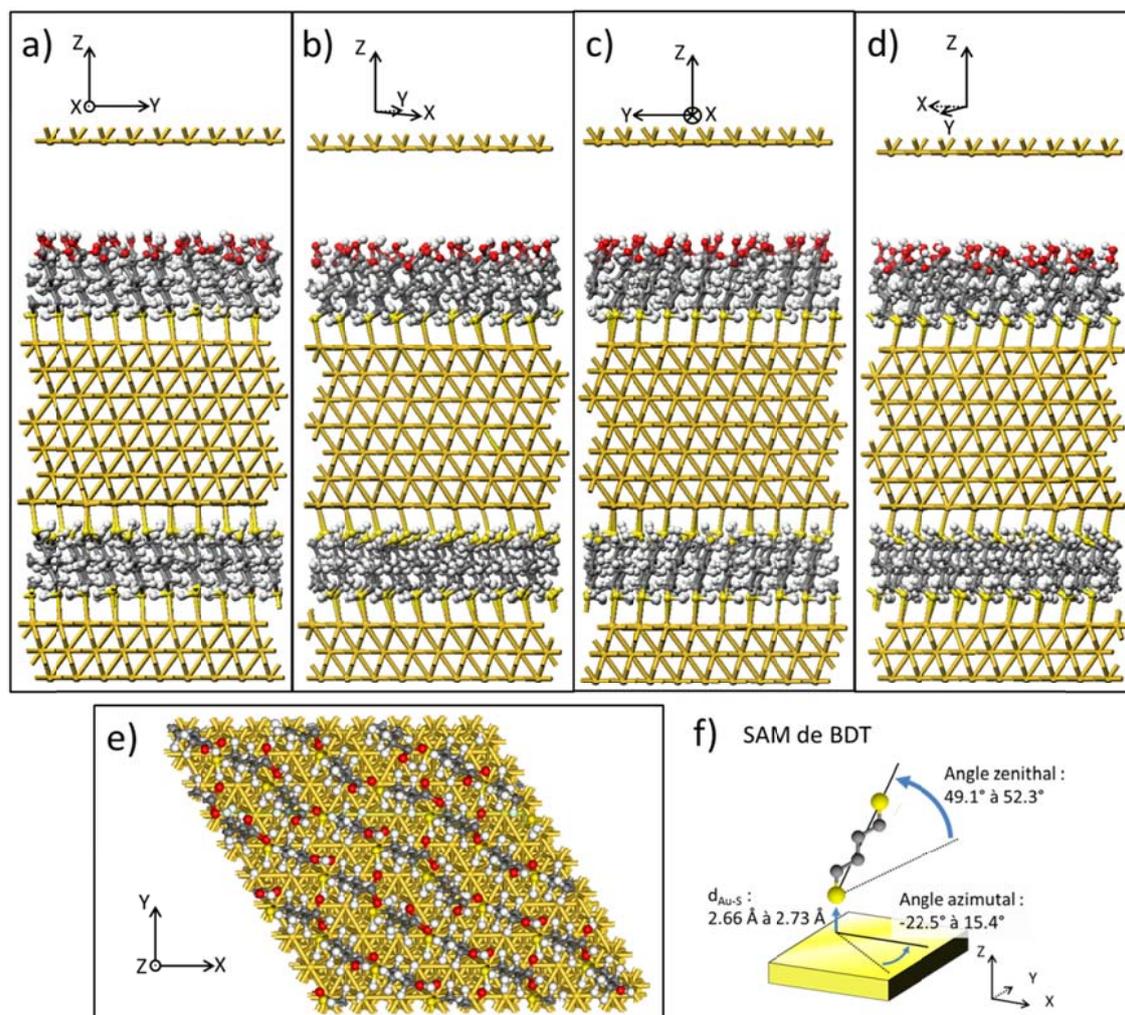


Figure 88 : interface complexe de la facette Au_{7c} supportée sur Au_{3c} par une SAM de BDT et fonctionnalisée par 27 molécules de MPA : 4 vue de côté a), b) c) et d) et une vue de dessus en e). f) évolution moyenne de la géométrie (angles zénithaux, azimutaux et distance Au-S) des molécules de BDT dans la SAM sur le support Au_{3c}.

L'adsorption du feuillet d'or Au_{7c} sur la SAM de BDT modifie également la géométrie des 27 molécules de MPA. Globalement, les 27 molécules de MPA sont également redressées par rapport au système non supporté. En moyenne l'angle d'inclinaison zénithal de la molécule passe de 52.4° à 55.4° . Mais ce redressement des molécules ne se pas fait de façon isotrope, l'angle azimutal moyen mesuré sur ces molécules passe de valeurs comprises entre 1° et -35° à des valeurs comprises entre 23° et -56° .

L'énergie d'adsorption du feuillet Au7c fonctionnalisé sur le support Au(111) 3c + SAM de thiols est de -16 eV, soit -0.61 eV par molécule de BDT, dont 74 % sont dus à de la dispersion (voir Tableau 20). Cette énergie est à comparer avec l'énergie d'adsorption du feuillet Au7c non fonctionnalisé de -18.1 eV, soit -0.67 eV par molécule de BDT, qui est due à 100% à la dispersion. Donc la fonctionnalisation du feuillet Au7c par les 27 molécules de MPA affaiblit sa stabilité (de 0.06 eV par liaison entre Au7c et la SAM de BDT) de manière comparable au cas précédent de la nanoparticule Au201. La raison en terme de covalence/dispersion en est cependant différente. La présence de la SAM de MPA diminue significativement les interactions de Van der Waals de type dispersion entre Au7c et la SAM de BDT (0.20 eV par liaison). Mais cette perte de dispersion est cette fois en partie compensée par un gain en énergie de covalence entre Au7c et la SAM de BDT (-0.14 eV par liaison). Pour rappel, dans le cas de la nanoparticule fonctionnalisée Au201 la perte supérieure de stabilité (0.15 eV par liaison) est due à une perte concomitante en covalence (0.12 eV par liaison) et en dispersion (0.01 eV par liaison).

Tableau 20 : effet de la fonctionnalisation : énergie d'adsorption d'un feuillet Au7c par comparaison avec la nanoparticule Au201, Eads normalisée par molécule de BDT en interaction, dans les cas non fonctionnalisés et dans ceux fonctionnalisés par 27 et 22 MPA respectivement. Les contributions en covalence ΔE_{cov} et en dispersion ΔE_{disp} sont indiquées. Les données sur Au201 du Tableau 18 sont rappelées pour comparaison.

	Eads (eV/molec-BDT)	ΔE_{cov} (eV/molec-BDT)	ΔE_{disp} (eV/molec-BDT)
Au7c / Au3c27BDT	-0.67	0	-0.67
Au7c + 27 MPA / Au3c27BDT	-0.61	-0.14	-0.47
Au201 / Au3c27BDT	-1.04	-0.28	-0.75
Au201 + 22 MPA / Au3c27BDT	-0.89	-0.16	-0.74

Nous allons maintenant évaluer l'effet du support sur l'adsorption des molécules de MPA. L'énergie d'adsorption des 27 molécules sur le feuillet Au7c supporté est de -34.8 eV, ce qui donne une énergie d'adsorption par molécule de -1.29 eV (voir Tableau 21). La perte d'énergie d'adsorption (0.06 eV/molec) par rapport au feuillet non supporté (-1.35 eV) est de 5%. La présence du support + SAM de BDT est donc déstabilisant pour l'adsorption des molécules de MPA, comme pour le système Au201. Cette perte d'énergie d'adsorption par molécule MPA (0.06 eV/molec), légèrement supérieure à celle observée dans le cas Au201 (0.05 eV/molec), est due à deux effets contraires : une perte significative en dispersion (0.20 eV/molec) en partie compensée par un gain en covalence (-0.14 eV/molec). L'explication est donc différente du cas Au201 où la perte de stabilité était due de manière concomitante à une double diminution d'énergie de dispersion et de covalence.

Tableau 21 : effet du support : énergie d'adsorption, E_{ads} normalisée par molécule de MPA, de la SAM de MPA sur Au7c et sur Au201 avec son support Au3c27BDT. Les contributions en covalence ΔE_{cov} et en dispersion ΔE_{disp} sont indiquées. Les données sur Au201 du Tableau 19 sont rappelées pour comparaison.

	E_{ads} (eV/molec-MPA)	ΔE_{cov} (eV/molec-MPA)	ΔE_{disp} (eV/molec-MPA)
27MPA / Au7c	-1.35	-0.19	-1.16
27 MPA / Au7c + Au3c27BDT	-1.29	-0.33	-0.96
22MPA / Au201	-1.22	-0.46	-0.76
22 MPA / Au201 + Au3c27BDT	-1.17	-0.42	-0.75

Le travail de sortie du système d'interface complet (modèle de facette infinie) est de 4.78 eV. La présence du support + SAM de BDT sous le feuillet d'or Au7c fonctionnalisé par les 27 MPA a donc pour effet d'augmenter très légèrement le travail de sortie du système de 3 meV. Cet effet est bien moindre par rapport à celui calculé pour la particule Au201 fonctionnalisée.

III. Discussion et comparaison avec les mesures expérimentales

III.1. Validation des modèles DFT des surfaces planes

Une possibilité pour déterminer l'erreur systématique des modèles DFT par rapport à l'expérience et donc d'en déterminer leur pertinence ou validité, est de comparer les valeurs calculées pour les fonctions de sortie des surfaces planes Au(111) avec les mesures. Les fonctions de sortie calculées pour les systèmes Au3c et Au7c fonctionnalisés et nus ont donc été comparés aux mesures expérimentales obtenues en KPFM et en UPS sur les surfaces d'or reconstruites. Les mesures KPFM utilisées sont celles mesurées sur les surfaces fraîchement préparées (voir Chapitre 3, Tableau 8) et les valeurs seront rappelées au fil du texte. L'ensemble de ces valeurs expérimentales et théoriques est exposé dans la Figure 89. Quatre surfaces sont étudiées : la surface d'or nue (Au, losanges noirs), la surface d'or fonctionnalisée avec un dithiol (Au-dithiol, triangles gris), celle fonctionnalisée avec un acide carboxylique (Au-COOH, carrés rouges) et enfin celle fonctionnalisée par une amine (Au-NH₂, cercles bleus). Comme les molécules utilisées dans les études expérimentales (HdT, MHDA et AOT) diffèrent des molécules employées pour les modèles théoriques par le nombre de carbone (BDT, MPA et ABT), les noms des molécules et leurs acronymes ne sont pas repris pour la Figure 89 ; mais les molécules sont nommées par leur fonction chimique.

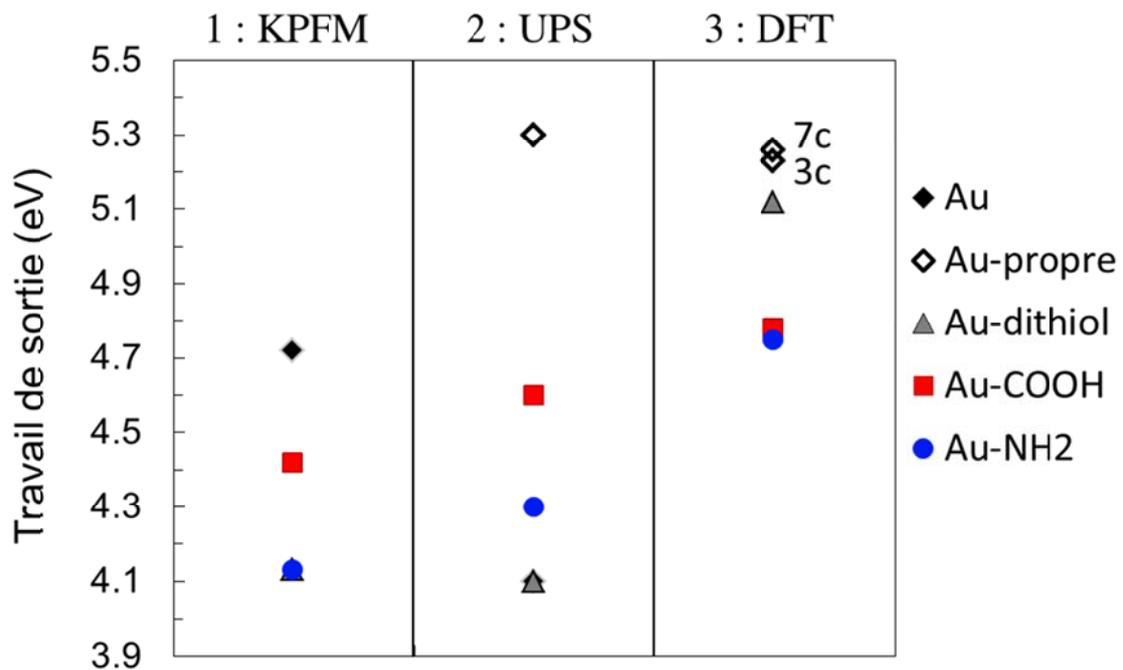


Figure 89 : travaux de sorties mesurés en KPFM et en UPS (voir Chapitre 3) et travaux de sortie calculés en DFT sur les surfaces d'or : reconstruites (Au, losange noir plein), évaporée sous vide puis nettoyée par pulvérisation pour l'UPS et facettes Au3c et Au7c pour la DFT (losanges noirs vides), fonctionnalisée par une SAM de dithiols (triangles gris), fonctionnalisées par une SAM d'acides carboxyliques (carrés rouges) et par une SAM d'amines (cercles bleus).

La surface d'or (111)

Comme nous l'avons vu précédemment le travail de sortie calculé d'une surface d'or (111) dans un feuillet à 3 couches vaut $\Phi_{Au3c}^{DFT} = 5.23$ eV et celui d'un feuillet à 7 couches vaut $\Phi_{Au7c}^{DFT} = 5.26$ eV. Ces valeurs sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales mesurées par effet photoélectrique et potentiels de contact [3] (voir aussi Tableau 1 du chapitre 1). La surface d'or dont le travail de sortie a été mesuré par UPS s'approchant le plus des modèles DFT est le feuillet d'or évaporé sous vide ayant servi à la calibration (nettoyé par 3 cycles de bombardement de 10 min à 1 keV). Son travail de sortie vaut $\Phi_{Au_propre}^{UPS} = 5.3$ eV. Cette valeur est également en accord complet avec les valeurs données par Kahn (5.3 à 5.4 eV) pour de l'or nettoyé par bombardement [4]. Dans nos expériences sur l'effet de la fonctionnalisation chimique, les surfaces d'or que nous utilisons sont reconstruites sous une flamme et exposées à l'air. Elles n'ont donc pas la une reconstruction (111) parfaite comme dans les modèles DFT. La valeur de travail de sortie mesurée est donc moins élevée et vaut $\Phi_{Au}^{KPFM} = 4.72$ eV, comme pour une surface d'or polycristalline exposée à l'air [4]. La différence entre la valeur KPFM et la valeur obtenue en UPS, $\Phi_{Au}^{UPS} = 4.1$ eV a été discutée dans le chapitre 3 (voir partie III.2.). Il y a donc deux types de surfaces d'or à considérer : les surfaces d'or « propres », c'est-à-dire les surfaces « parfaites », théoriques ou bien obtenues expérimentalement sous vide, dont le travail de sortie vaut environ 5.3 eV, et les autres dont le travail de sortie est abaissé par le contact avec l'air et les adsorbats.

La surface Au-dithiol

Les calculs DFT ont montré que le feuillet d'or Au3c fonctionnalisé par la SAM de BDT a un travail de sortie abaissé de 0.11 eV par rapport au travail de sortie du feuillet d'or nu. Il vaut ainsi $\Phi_{Au-BDT}^{DFT} = 5.12$ eV. En KPFM le travail de sortie de la surface d'or fonctionnalisée par HdT vaut $\Phi_{Au-HdT}^{KPFM} = 4.13$ eV, montrant ainsi une diminution du travail de sortie de 0.59 eV par rapport à la surface d'or. Le travail de sortie mesuré en UPS, $\Phi_{Au-HdT}^{UPS} = 4.1$ eV, vient confirmer la valeur mesurée en KPFM. La diminution du travail de sortie mesuré expérimentalement est 5 fois plus forte que celle calculée en DFT. Cette différence peut provenir de désordre dans la SAM d'HdT, comme par exemple l'adsorption à plat de molécule d'HdT et la formation de liaison Au-C. Ce type de liaisons a été mis en évidence par des mesures XPS (voir chapitre 3 partie III.2.). De plus nous avons vu précédemment que les SAM de dithiols sont sensibles à l'environnement (voir Chapitre 3 :1.3). Notamment la conformation des molécules de dithiols est modifiée par réaction d'oxydation et des ponts disulfures se forment à la surface. Pour ces raisons la SAM de dithiols caractérisée expérimentalement est très différente de celle modélisée théoriquement. Ceci n'est pas gênant pour notre étude car la SAM de dithiols que nous employons sert uniquement de référence pour mesurer une variation de travail de sortie en fonction de la taille des AuNPs.

La surface Au-COOH

Une molécule de MPA isolée a pour effet de diminuer le travail de sortie du feuillet Au7c de 0.01 eV. Mais cet effet est amplifié par l'auto-assemblage des 27 molécules sur la surface. Dans ce cas le travail de sortie diminue de 0.48 eV. La diminution du travail de sortie de la surface d'or par la fonctionnalisation avec la SAM possédant des fonctions COOH est conforme aux mesures expérimentales KPFM où le travail de sortie diminue de -0.33 eV.

Le travail de sortie calculé en DFT du feuillet d'or Au7c fonctionnalisé par les 27 molécules de MPA vaut $\Phi_{Au7c-MPA}^{DFT} = 4.78$ eV. Cette valeur est relativement proche des travaux de sortie mesurés expérimentalement en KPFM et en UPS valant respectivement $\Phi_{Au-MHDA}^{KPFM} = 4.42$ eV et $\Phi_{Au-MHDA}^{UPS} = 4.6$ eV. La différence de travail de sortie mesurée peut provenir de l'exposition à l'environnement, de même que le travail de sortie des surfaces exposées à l'air est inférieur à celui des surfaces d'or théoriques.

Ainsi le bon accord observé entre calculs DFT et mesures expérimentales vient confirmer la pertinence des modèles théoriques élaborés, en termes de géométrie des structures (choix des modèles) et de paramètres de calculs (choix de la fonctionnelle, critère de convergence, etc.).

La surface Au-NH2

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, les résultats obtenus en KPFM et en UPS valent respectivement $\Phi_{Au-AOT}^{KPFM} = 4.13$ eV et $\Phi_{Au-AOT}^{UPS} = 4.3$ eV. Le calcul du travail de sortie réalisé sur le feuillet d'or Au7c fonctionnalisé par 27 molécules d'ABT est un premier résultat donné à titre indicatif sur un modèle dont la convergence n'est pas terminée. Dans ce calcul le travail de sortie vaut $\Phi_{Au-ABT}^{KPFM} = 4.75$ eV et diffère des résultats expérimentaux. Mais ce résultat est une première estimation. Les calculs théoriques sur la fonction amine seront commentés davantage dans la partie III.3. .

III.2. Effet de taille sur les AuNPs non-fonctionnalisées

Les modèles DFT élaborés sur la nanoparticule de petite taille (Au201) et de grande taille (Au7c) ont ensuite été mis en parallèle afin de calculer l'évolution du travail de sortie en fonction du diamètre et de la fonctionnalisation. Dans un premier temps nous allons étudier cette évolution sur les nanoparticules non fonctionnalisées. Puis dans une seconde partie sur les nanoparticules fonctionnalisées. Dans notre modèle, nous faisons l'hypothèse que la nanoparticule de grande taille est équivalente à la nanoparticule la plus grande sur laquelle a été mesuré le travail de sortie, soit la nanoparticule de 60 nm de diamètre. Cette hypothèse est cohérente avec le fait que localement, sur la facette Au7c, il a été montré que d'autres types de ligands se comportent comme sur une surface plane [5]. Ceci montre que la morphologie Au7c est bonne.

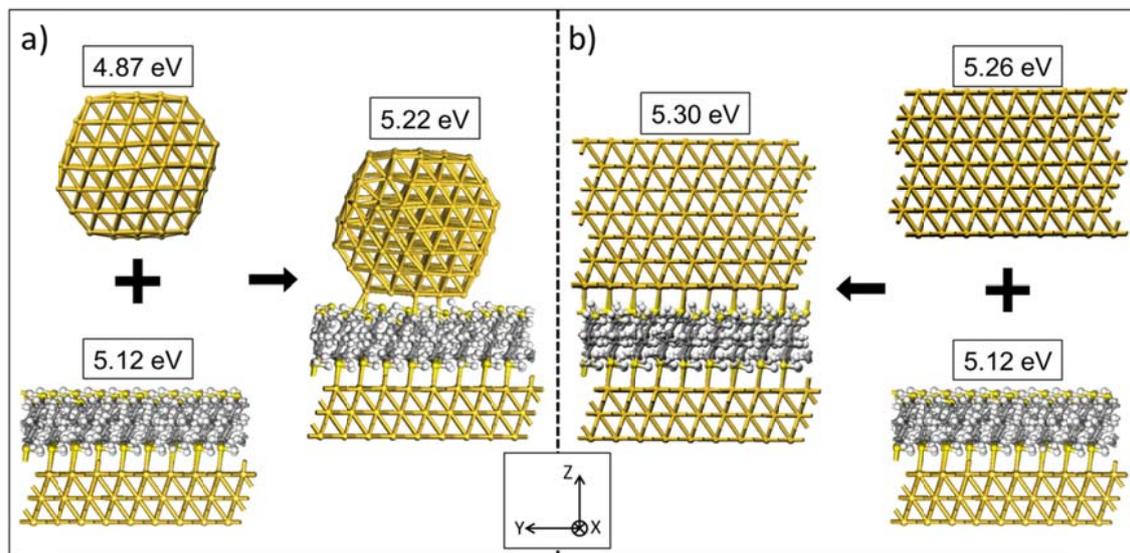


Figure 90 : effet de support sur le travail de sortie des nanoparticules non fonctionnalisées a) Au201 et b) Au7c.

Nous allons tout d'abord étudier en parallèle l'évolution des fonctions de sortie des systèmes non fonctionnalisés (respectivement Au201 et Au7c) sur la Figure 90 (respectivement en a), et en b)). Pour les deux nanoparticules le support est identique : il s'agit de la surface d'or Au3c modifiée par la SAM de BDT et qui possède un travail de sortie de 5.12 eV. Comme nous l'avions vu précédemment la nanoparticule Au201 isolée a un travail de sortie de 4.87 eV. Lorsqu'elle est adsorbée sur le support, alors le travail de sortie du système complet augmente à 5.22 eV (voir Figure 90 a)). Le greffage sur le support a donc pour effet d'augmenter le travail de sortie de la particule Au201 non fonctionnalisée de 7.2%. Pour le système de la grande particule Au7c non fonctionnalisée, l'effet de support est beaucoup plus faible, 0.8%, augmentant ainsi le travail de sortie de 5.26 à 5.3 eV.

Nous pouvons relever que le travail de sortie de la grande nanoparticule isolée (5.26 eV) est peu modifié par adsorption sur le support (5.30 eV). Cette faible variation correspond à celle mesurée entre les nanoparticules non-fonctionnalisées et le substrat Au-HdT. Ceci corrobore donc notre hypothèse et nos données expérimentales affirmant que le travail de sortie des AuNPs non-fonctionnalisées est équivalent à celui du support. Les mesures KPFM sur les nanoparticules non-

fonctionnalisées constituent donc bien une référence de mesure ou il n'y a pas d'effet de substrat. De plus cela montre que le feuillet Au7c est adéquat pour modéliser une grande nanoparticule.

III.3. Effet de taille sur les nanoparticules fonctionnalisées

Les fonctions de sortie des deux interfaces complexes (respectivement Au201 et Au7c) après fonctionnalisation sont présentés en Figure 91 (respectivement a) et b)). Concernant les nanoparticules isolées, comme nous l'avons vu précédemment, après fonctionnalisation par les molécules de MPA, le travail de sortie de la particule Au201 isolée diminue de 7.0% et passe de 4.87 eV à 4.53 eV. La fonctionnalisation diminue également le travail de sortie de la grande particule de 9.12% passant ainsi de 5.26 à 4.78 eV. Donc pour une nanoparticule non supportée, la fonctionnalisation par les molécules de MPA modifie peu l'évolution du travail de sortie en fonction de la taille de la particule : plus la particule est grande plus le travail de sortie augmente.

Puis, une fois que la nanoparticule Au201 fonctionnalisée est adsorbée sur le support, le travail de sortie du système complet augmente de 4.53 eV à 4.83 eV. Dans ce cas l'effet de support augmente le travail de sortie de 6.6% et est donc plus faible que pour la particule non fonctionnalisée (7.2%). Pour la nanoparticule de plus grande taille fonctionnalisée l'effet de support est négligeable (ϕ passe de 4.781 à 4.785). En effet lorsque la particule Auc7 fonctionnalisée et isolée, avec un travail de sortie de 4.78 eV, est adsorbée sur le support, le travail de sortie du système complet ne varie pas (4.78 eV) (par comparaison aux 0.8% d'augmentation de Au7c non-fonctionnalisée).

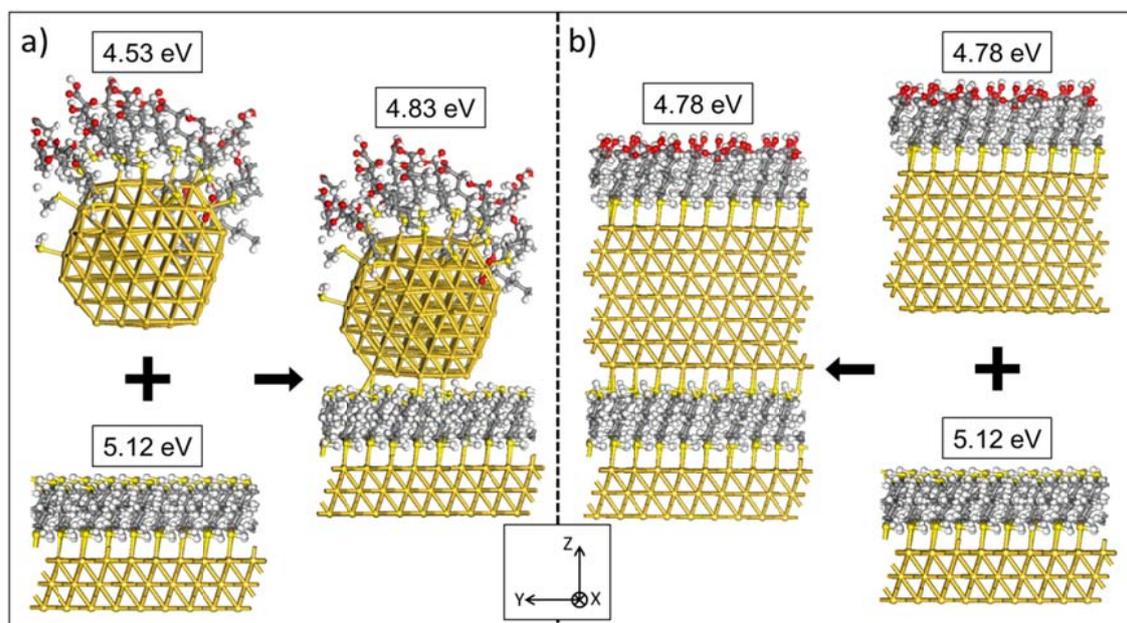


Figure 91 : effet de support sur le travail de sortie des nanoparticules a) Au201 et b) Au7c, fonctionnalisées par des molécules auto-assemblées de MPA.

Pour ces systèmes d'interfaces complexes, le phénomène le plus décisif est l'évolution du travail de sortie en fonction de la taille de la nanoparticule. Après fonctionnalisation des nanoparticules

supportées, le travail de sortie de l'interface complexe diminue avec la taille de la nanoparticule. Sans le support, le travail de sortie des AuNPs fonctionnalisées évoluerait en augmentant avec la taille de la particule. C'est parce que le support augmente davantage le travail de sortie de la particule Au201, que la tendance s'inverse. Ce résultat donne donc une tendance qui est en accord avec les résultats expérimentaux. De plus en faisant l'hypothèse que cette évolution est linéaire, la pente calculée pour les fonctions de sortie est de $-0.83 \text{ meV.nm}^{-1}$. Ce résultat est en très bon accord avec la pente mesurée expérimentalement de $-1.05 \text{ meV.nm}^{-1}$ (voir Chapitre 5 :II.2).

Une autre manière de voir ce résultat important, consiste à comparer les valeurs des travaux de sortie des interfaces complexes avant et après fonctionnalisation (voir Tableau 22). Dans le cas de la petite nanoparticule Au201 le travail de sortie diminue de -0.39 eV près fonctionnalisation. Et dans le cas de la grande nanoparticule Au7c le travail de sortie diminue davantage, de -0.52 eV , confirmant ainsi l'effet de taille associé à la fonctionnalisation des AuNPs.

Tableau 22 : travail de sortie (Φ), en eV, des systèmes d'interfaces complexes Au201 et Au7c, avant et après fonctionnalisation par la SAM de MPA.

	Φ -Au201 (eV)	Φ -Au7c (eV)
Non-fonctionnalisé	5.22	5.30
SAM-MPA	4.83	4.78

III.4. Calculs avec la fonctionnalisation amino-thiol

Les modèles DFT des interfaces complexes ont aussi été élaborés avec les molécules d'ABT. Pour ces calculs avec la fonction amine, une première estimation du travail de sortie a été avancée précédemment sur la surface plane Au7c fonctionnalisée. Les calculs sur les interfaces complexes ne sont pas terminés à ce jour mais les premiers résultats sont donnés dans le Tableau 23. Après plus d'une année de calcul sur les interfaces complètes fonctionnalisées par ABT, la précision atteinte sur le minimum d'énergie du système n'est pas inférieure à 10^{-2} eV .

Le calcul de l'évolution du travail de sortie en fonction de la taille de la particule donne une pente de -1.5 eV.nm^{-1} . Avec les structures actuelles des modèles DFT la pente ne correspond donc pas à celle mesurée expérimentalement (-0.4 eV.nm^{-1}). Mais nous avons vu au cours de l'avancée des calculs sur les systèmes fonctionnalisés par MPA que les valeurs des fonctions de sortie et de la pente associée en fonction de la taille des nanoparticules varient significativement tant que les calculs DFT ne sont pas complètement convergés. Les résultats préliminaires obtenus avec la molécule ABT ne peuvent donc pas être conclusifs à ce stade de la progression des calculs DFT. En s'intéressant par exemple au système Au7c fonctionnalisé par 27 molécules ABT le travail de sortie du système a augmenté sur les 100 derniers pas d'optimisation géométrique (et électronique).

Les valeurs des énergies d'adsorption des molécules ABT du Tableau 23 sont données à titre indicatif à ce stade de l'avancé du calcul mais ne seront pas commentées davantage, car l'étude n'est pas finalisée.

Chapitre 6 : Modélisation théorique des interfaces hybrides organiques/inorganiques à base de nanoparticules d'or

Tableau 23 : énergies d'adsorption, Eads, normalisées par molécule d'ABT (I) ou de MPA (II) et contributions en dispersion, ΔE_{disp} correspondantes. Travaux de sorties des systèmes principaux fonctionnalisés par la molécule ABT comparés aux systèmes fonctionnalisés par la molécule MPA.

Systèmes	I - ABT				II - MPA		
	Précision atteinte en convergence de l'énergie totale - ABT (eV) 05/07/2018	Eads (eV / ABT)	ΔE_{disp} (eV / ABT)	Travail de sortie - ABT (eV)	Eads (eV / MPA)	ΔE_{disp} (eV / MPA)	Travail de sortie - MPA (eV)
Au201-1 molécule : facette carrée	$<10^{-6}$	-0.93	-0.49	4.83	-0.93	-0.49	4.84
Au201-22 molécules	10^{-2}	-1.04	-0.71		-1.22	-0.76	4.53
Interface complète : Au201-22 molécules	10^{-2}	-0.93	-0.63	4.59	-1.16	-0.74	4.83
Interface complète : Au7c-27 molécules	10^{-1}	-1.12	-0.89	4.50	-1.29	-0.96	4.78
Au7c-27 molécules	10^{-2}	-1.15	-1.05	4.75	-1.35	-1.16	4.78

IV. Conclusion

Nous avons donc élaboré deux modèles DFT de nanoparticules supportées pour calculer l'évolution du travail de sortie en fonction de la taille des nanoparticules. La structure des interfaces complexes modélisées vise à reproduire les systèmes de nanoparticules supportées et fonctionnalisées qui ont été étudiés en KPFM. Ce chapitre délivre les résultats complets obtenus sur un type de fonctionnalisation des nanoparticules, la molécule de MPA, et donne une première estimation des calculs en cours (juillet 2018) sur la fonction amine (molécule ABT).

L'ensemble des éléments composant l'interface complexe (substrat d'or fonctionnalisé, nanoparticules, fonctionnalisation) ont été décrits en détail dans la première partie en terme de structure géométrique, d'énergie d'adsorption et de travail de sortie. D'une manière générale les molécules adsorbées sur les surfaces d'or (Au3c, Au7c et Au201) se stabilisent en formant des auto-assemblages avec une part prédominante de la dispersion. Après adsorption des nanoparticules sur la surface, la stabilisation du système conduit à des modifications de la géométrie des systèmes comme le redressement des molécules de la SAM de BDT, la rotation de la particule Au201 ou l'éloignement des molécules de MPA de la particule Au201.

Les fonctions de sorties calculées sur les modèles théoriques de surfaces d'or fonctionnalisées ont ensuite été confrontés aux mesures expérimentales KPFM et UPS. Les calculs théoriques sur la SAM de BDT montrent une diminution du travail de sortie, approchant celle mesurée expérimentalement. Le calcul du travail de sortie de la surface d'or fonctionnalisée par la molécule COOH (4.78 eV) montre un très bon accord avec les mesures expérimentales (4.42 et 4.6 eV), validant ainsi notre méthode de modélisation DFT.

Les modèles d'interfaces complexes des particules Au201 et Au7c non fonctionnalisées ont montré que le travail de sortie des nanoparticules non fonctionnalisées était peu modifiée en s'adsorbant sur le support. Ces calculs valident nos mesures KPFM sur les nanoparticules non fonctionnalisées et servent de référence pour les interfaces complexes fonctionnalisées.

Ensuite, après fonctionnalisation par les molécules de MPA, une diminution du travail de sortie est mise en évidence. Dans les interfaces complexes, le fait que les nanoparticules soient supportées par une SAM de BDT sur la surface d'or modifie l'évolution du travail de sortie en fonction de la taille des particules. Ainsi en faisant l'hypothèse que l'évolution est linéaire entre la petite particule Au201 (1.6 nm) et la plus grande particule Au7c (60 nm), la pente calculée est de $-0.83 \text{ meV.nm}^{-1}$, en adéquation avec l'évolution du travail de sortie mesurée en KPFM de $-1.05 \text{ meV.nm}^{-1}$.

V. Références

- [1] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition. Wiley, 2004.
- [2] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza, "Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 5, pp. 1805–1834, Apr. 2010.
- [3] H. Kawano, "Effective work functions for ionic and electronic emissions from mono- and polycrystalline surfaces," *Progress In Surface Science*, vol. 83, pp. 1–165, Feb. 2008.
- [4] A. Kahn, "Fermi level, work function and vacuum level," *Materials Horizons*, vol. 3, no. 1, pp. 7–10, 2016.
- [5] H. D. Hill, J. E. Millstone, M. J. Banholzer, and C. A. Mirkin, "The Role Radius of Curvature Plays in Thiolated Oligonucleotide Loading on Gold Nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 3, no. 2, pp. 418–424, Feb. 2009.



Conclusion

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit montre donc que la fonctionnalisation chimique de la surface des nanoparticules d'or (AuNPs) modifie leur travail de sortie. Il montre ensuite comment, pour des AuNPs sphériques dont le diamètre est supérieur à 15 nm, que cet effet dépend de la taille de la nanoparticule. Notre étude concerne surtout deux fonctionnalisations spécifiques thiolées : la molécule de 16-mercaptohexadecanoic-acid (MHDA) et la molécule de 8-amino-1-octanethiol (AOT). Pour démontrer la modification de travail de sortie des nanoparticules, un système d'interface hybride, composé d'AuNPs greffées par une monocouche moléculaire organique auto-organisée (SAM) sur une surface d'or, a été utilisé. Les AuNPs sont post-fonctionnalisées par l'une des deux sortes de molécules citées précédemment.

Pour l'étude de cette propriété fondamentale en physique des matériaux qu'est le travail de sortie, les deux techniques expérimentales utilisées, KPFM et UPS, ont été confrontées à une modélisation théorique avancée, basée sur l'approche DFT. La modélisation théorique mise en œuvre a permis le calcul des propriétés structurales (géométrie et énergies d'adsorption) ainsi que du travail de sortie de systèmes nanométriques reproduisant les interfaces hybrides Au/SAM₁/AuNP/SAM₂ élaborées expérimentalement. Deux types d'interfaces complexes ont été modélisées : 1) -une petite nanoparticule (Au201) fonctionnalisée par une SAM, adsorbée sur une surface d'or fonctionnalisée par une SAM de butanedithiol (BDT), et 2) -une nanoparticule de grande taille modélisée par un feuillet d'or à 7couches (Au7c), elle aussi fonctionnalisée et supportée. Les résultats théoriques présentés concernent la fonctionnalisation des particules par la molécule d'acide mercaptopentaoïque (MPA) reproduisant les expériences avec MHDA. Les calculs commencés avec la molécule amino-thiol ne sont pas encore suffisamment avancés à ce jour (août 2018) pour être conclusifs.

Modification du travail de sortie de surfaces d'or planes par leur fonctionnalisation

L'étude de la modification du travail de sortie des AuNPs a été précédée d'une mise en évidence sur les surfaces d'or planes de cet effet de la fonctionnalisation chimique. Les deux fonctions chimiques MHDA et AOT, la molécule de dodécane-thiol (DDT) ainsi que la molécule utilisée pour greffer les AuNPs, l'hexanedithiol (HdT), ont été employées. Ces quatre molécules forment des auto-assemblages sur quatre surfaces d'or. Les calculs DFT sur les molécules thiolées, BDT et MPA, adsorbées sur les surfaces d'or (111) montrent bien que ces molécules se stabilisent sur la surface en formant des SAM. Les interactions faibles de van der Waals de type dispersion sont prédominantes dans leur adsorption. Ces résultats montrent aussi clairement les modifications géométriques type redressements et éloignements de molécules.

Le travail de sortie absolu de ces surfaces d'or ainsi modifiées a été mesuré par KPFM. Dans ces expériences le travail de sortie de la pointe du KPFM a au préalable été calibré, donnant ainsi une mesure absolue. Les quatre molécules ont pour effet de diminuer le travail de sortie de l'or, de

0.30 eV pour MHDA, 0.59 pour AOT et HdT, jusqu'à 0.97 eV pour DDT. Ces mesures ont en partie été confirmées par des mesures de spectroscopie de photoémission UV (UPS) pour MHDA et AOT. Pour les autres fonctionnalisations (DDT et HdT) les mesures UPS sont cohérentes avec les mesures KPFM mais montrent tout de même des écarts attribués à des réorganisations de surface. Celles-ci ont lieu du fait que les mesures KPFM sont sous azote et les mesures UPS sont sous vide. Le calcul du travail de sortie de la surface d'or fonctionnalisée par une SAM de MPA donne un travail de sortie de 4.78 eV, soit une diminution de -0.48 eV. Ce résultat est en accord avec les valeurs mesurées par KPFM (4.42 eV) et UPS (4.6 eV). Il vient donc confirmer la diminution du travail de sortie induite par une SAM de molécule de type carboxythiol à chaîne courte sur or.

Les mesures de modification de travail de sortie des surfaces d'or par leur fonctionnalisation ont également donné lieu à une étude poussée sur la surface d'or nue. La valeur mesurée en KPFM, de 4.72 eV, est en accord avec la littérature. La valeur donnée par l'UPS sur cette surface, 4.1 eV, montre là encore les effets de réorganisation de surface entre la mesure sous air après évaporation de l'or sur le substrat de verre, et la mesure UPS après une remise sous ultravide. De plus les mesures KPFM sur la surface d'or nue montrent une sensibilité forte à l'environnement qui rend cette surface presque instable (de l'ordre de 0.1 eV). Même si les surfaces d'or fonctionnalisées par les SAM subissent un vieillissement à l'air ambiant qui peut être l'adsorption d'eau, de contaminants ou des réorganisations de molécules, cette instabilité n'est pas présente. En quelque sorte, les SAM « stabilisent » la surface d'or à l'air ambiant.

Ce travail sur l'adsorption des SAM sur or a également permis de mettre en évidence le mécanisme de formation de ponts disulfures sur la SAM d'HdT. Ces ponts disulfures formés par oxydation des thiols libres à la surface sont critiques dans l'adsorption des AuNPs. Nous avons ainsi déterminé les paramètres adéquats à un greffage efficace d'AuNPs synthétisées par voie chimique sur une surface d'or.

Pour résumer (voir Figure 92), les deux fonctionnalisations chimiques employées dans notre étude diminuent le travail de sortie d'une surface d'or. Selon la fonctionnalisation utilisée, MHDA ou AOT, deux modifications de travail de sortie sont obtenues (voir Figure 92 (2)). Ces mesures constituent des références pour l'étude sur les AuNPs.

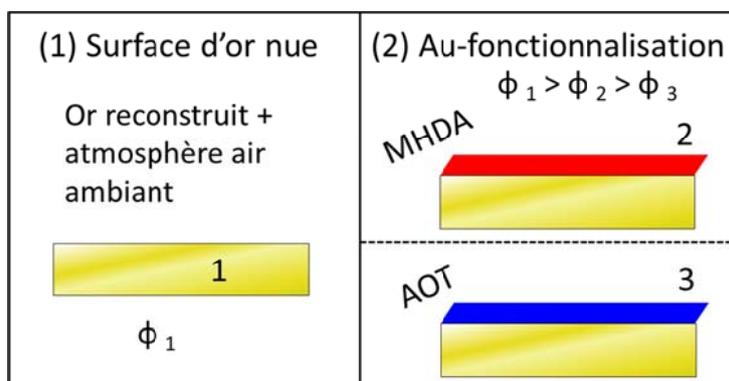


Figure 92 : résumé schématique de l'effet de la fonctionnalisation sur le travail de sortie des surfaces d'or planes : (1) travail de sortie, Φ_1 , de la surface d'or reconstruite, (2) après fonctionnalisation par MHDA, Φ_2 , (rouge) et AOT, Φ_3 (bleu).

Modification du travail de sortie de nanoparticules d'or induite par leur fonctionnalisation et effet de taille associé

Après cette première étude sur les surfaces planes montrant l'influence de la fonctionnalisation chimique sur le travail de sortie, nous avons étudié le cas des AuNPs supportées sur une surface d'or. Dans ce système d'interface hybride, lorsque les AuNPs ne sont pas fonctionnalisées, leur travail de sortie est celui de l'or, et n'est pas affecté par leur taille ou par le substrat (voir Figure 93 (1)). Ce dispositif est donc adapté à l'étude expérimentale spécifique de l'effet de la fonctionnalisation.

La fonctionnalisation de l'AuNP constitue comme sur les surfaces planes un autoassemblage (SAM) où la dispersion est prédominante, comme cela a été montré en DFT sur la particule Au201. Après post-fonctionnalisation de la surface des AuNPs par la molécule de MHDA, le travail de sortie des nanoparticules diminue. Cet effet est relativement faible, de l'ordre de la dizaine de meV, mais est cohérent avec la diminution engendrée sur la surface plane.

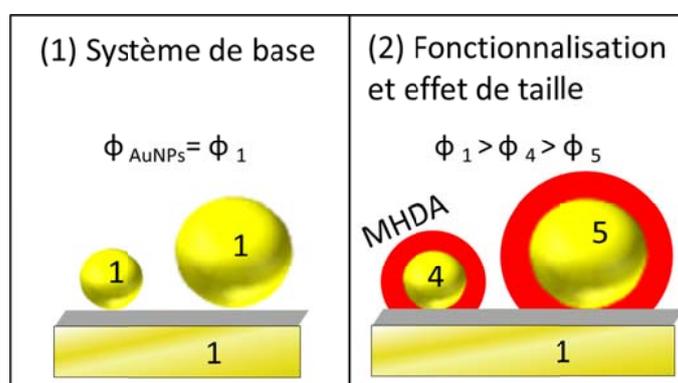


Figure 93 : schéma résumé de l'effet de la fonctionnalisation chimique des AuNPs par MHDA en fonction de leurs tailles (taille croissante de 4 vers 5).

Ensuite nous avons montré que cet effet de la fonctionnalisation est concomitant à un effet de la taille des AuNPs (voir Figure 93 (2)). Des AuNPs sphériques pourvues d'un diamètre compris entre 15 et 60 nm ont été employées pour montrer cet effet de taille. À la différence des AuNPs non-fonctionnalisées, le travail de sortie des AuNPs fonctionnalisées diminue à mesure que le diamètre augmente (voir Figure 93 (2)). Pour la fonctionnalisation MHDA cette évolution linéaire entre 15 et 60 nm correspond une pente de $-1.05 \text{ meV.nm}^{-1}$.

Le calcul du travail de sortie sur les systèmes d'interfaces complexes donne des résultats sur l'évolution du travail de sortie en fonction du diamètre en bon accord avec les mesures expérimentales. Les calculs DFT montrent notamment l'effet très fort de la fonctionnalisation MPA sur la très petite AuNPs (Au201), par une diminution du travail de sortie de -0.39 eV : il passe de 5.22 à 4.83 eV après fonctionnalisation. Pour la grande nanoparticule (Au7c) cette diminution du travail de sortie est plus forte et vaut -0.52 eV : il passe de 5.30 à 4.78 eV après fonctionnalisation. Cela vient confirmer l'effet de taille de la nanoparticule associé à la modification de travail de sortie par la fonctionnalisation.

Concernant la fonctionnalisation par la molécule d'AOT, la modification du travail de sortie en fonction du diamètre de la particule a également été mesurée. Mais la pente est trois fois plus faible,

soit $-0.37 \text{ meV.nm}^{-1}$. L'effet attendu pour cette dernière fonctionnalisation est trop faible compte tenu des mesures réalisées sur les surfaces d'or planes étendue. Cela pourrait provenir d'une différence de mécanisme d'adsorption des molécules d'AOT, entre le cas d'une surface plane et celui d'une AuNP. Cela rend donc l'interprétation plus complexe.

Pour résumer nous avons montré expérimentalement qu'à l'aide d'un seul procédé de synthèse simple à mettre en place, d'un seul type de molécule organique (MHDA par exemple) et avec une même post-fonctionnalisation (temps d'immersion et concentration identique pour toutes les AuNPs), il est possible d'obtenir une modification du travail de sortie d'une électrode d'or, d'au moins 0.1 eV. De plus comme cette modulation est dépendante de la taille des AuNPs, nous pouvons imaginer de rendre possible la réalisation d'électrodes avec des travaux de sortie ajustés de façon précise.

Pour finir, l'ensemble de ce travail de thèse ouvre la voie à des mesures de modifications de travail de sortie d'AuNPs fonctionnalisées avec d'autres molécules : par exemple des molécules avec des fonctions fluorées créant a priori des augmentations de travail de sortie. Ces futurs travaux s'accompagneraient aussi de la perspective de mesures KPFM en environnement davantage contrôlé sur les AuNPs et avec une calibration plus poussée.



Perspectives : mesures couplées de microscopie optique, de spectroscopie UV-visible et de KPFM sur des AuNPs fonctionnalisées

Dans l'étude basée sur des mesures optiques que nous avons développée dans le Chapitre 4, les propriétés plasmoniques (la LSPR) des AuNPs fonctionnalisées ont été mesurées en spectroscopie UV-vis sur des assemblées de plusieurs centaines de millions de particules greffées sur des surfaces. Nous avons alors vu que la modification chimique des AuNPs induisait des décalages de la LSPR. Mais, sur ce type de spectre d'autres effets, notamment de couplages entre particules peuvent intervenir. Afin de s'en défaire, et de mesurer avec exactitude l'effet de la fonctionnalisation sur une AuNP greffée, il faudrait idéalement pouvoir mesurer la LSPR de cette unique AuNP seulement.

Nous avons donc commencé à développer un dispositif expérimental de mesure de la LSPR sur un nombre restreint de nanoparticules très espacées entre elles. Ce dispositif couple la microscopie optique à la spectroscopie UV-vis (Micro-Spectro). Il permet de mesurer la réponse UV-vis d'un échantillon sur une zone ciblée de quelques micromètres. Dans un second temps nous pouvons mesurer la morphologie de cet échantillon par microscopie AFM, à l'endroit où a été effectuée la mesure optique. Durant un mois à la fin de l'année 2017 nous avons donc étudié la faisabilité de ces mesures en matière de réalisation d'échantillon, de précision de mesure et des performances pouvant être atteintes.

Expérimentalement deux stratégies sont possibles pour la mesure en microscopie optique : la mesure en champ clair et la mesure en champ sombre. En champ clair c'est une mesure d'extinction, comme celle sur les assemblées, qui est effectuée. Tandis qu'en champ sombre c'est une mesure de diffusion qui est réalisée. Cette mesure nécessite des échantillons ainsi qu'un ensemble objectif/éclairage du microscope adaptés. En général, ce sont les mesures en champ sombre qui sont proposées dans la littérature pour la microscopie optique de nanoparticule unique. Les expériences préliminaires avec ces deux stratégies vont être présentées. Les mesures ont toutes été réalisées en transmission sur une surface de verre. Les AuNPs sont du même type (synthèse chimique en solution

aqueuse) que celles montrées dans les chapitres précédents. Elles ont été greffées sur la surface à l'aide d'une couche d'accroche d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) (voir chapitre 2).

I. Mesures en champ clair

I.1. Réaliser un dépôt d'AuNPs contrôlé spatialement

La mesure en champ clair en Micro-Spectro est également une mesure différentielle (voir Chapitre 2). Elle nécessite donc deux mesures : la mesure de l'intensité de la LSPR sur une zone comportant les AuNPs et aussi la mesure d'une référence sans AuNP. Pour les mesures sur les grandes assemblées avec des grands échantillons, deux surfaces différentes repositionnées au même endroit suffisaient. Mais dans le cas de la Micro-Spectro le positionnement identique est encore plus critique car les différences d'intensités mesurées sont extrêmement faibles. Éloigner la référence de la zone de mesure accroît le risque d'être défocalisé. Nous devons donc utiliser un échantillon où les zones (référence et AuNPs) sont bien identifiables sous le microscope, et se situent au maximum à quelques centaines de μm l'une de l'autre.

Pour ces premiers essais, nous avons en pratique réalisé un dépôt contrôlé d'AuNPs, sur une seule face de la surface, en appliquant un cache sur une partie de l'échantillon. Ce cache est un simple adhésif transparent, qui ne dépose pas de colle lors de son retrait, et qui ne perturbe pas la suspension colloïdale (voir Figure 94 a)). De cette manière nous obtenons bien les deux zones souhaitées. Cependant cette solution n'est pas la plus adaptée car elle ne constitue pas un quadrillage de la surface permettant d'identifier précisément les zones de mesure. Afin d'améliorer ce point des substrats avec un motif d'échiquier élaborés par lithographie optique sont en cours de développement.

I.2. Obtenir une faible densité d'AuNPs

L'autre aspect de l'élaboration d'échantillon concerne bien sûr la densité d'AuNPs greffées. Le but étant à la fin d'obtenir une surface telle qu'un petit nombre de particules soient éclairées. Afin donc d'obtenir une plus faible densité d'AuNPs à la surface, deux paramètres sont ajustables : le temps d'immersion et la concentration d'AuNPs dans la suspension colloïdale. Deux dilutions de suspensions colloïdales ont été employées pour ces mesures en champ clair. La suspension I est issue d'une synthèse Turkevich qui a été diluée en volume à 50% avec de l'eau ultrapure, le temps d'immersion de la surface est de deux minutes et la densité obtenue est de $118 \text{ AuNP} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ (échantillon I, voir Figure 94 b)). En diluant davantage la suspension colloïdale avec 90% d'eau nous avons pu obtenir une densité de $23 \text{ AuNps} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ (échantillon II, voir Figure 94 c)).

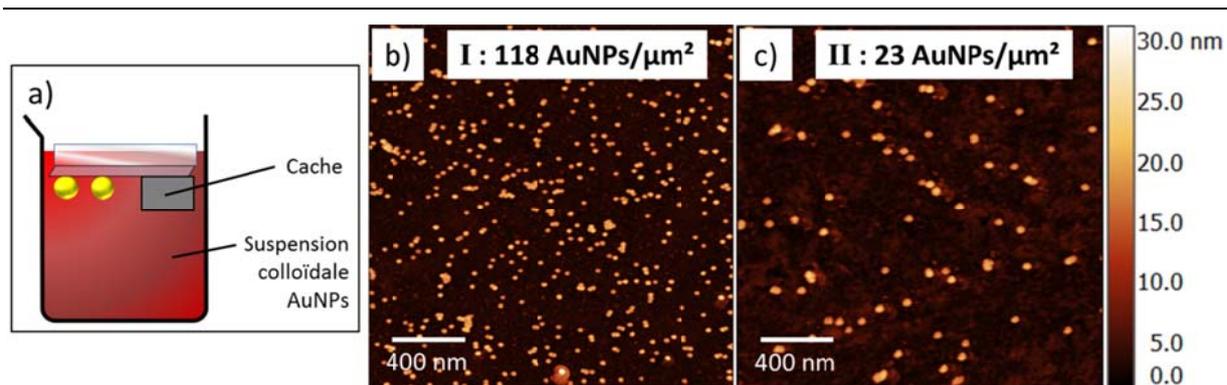


Figure 94 : a) schéma de la méthode de greffage sélectif d’AuNPs sur verre : le cache empêche l’adsorption des AuNPs. Images AFM de la zone comportant des AuNPs : b) dilution eau-AuNPs : 50%-50%, la densité est de 118 AuNPs.μm⁻², c) dilution eau-AuNPs : 90%-10%, la densité est de 23 AuNPs.μm⁻². Pour cette suspension colloïdale le diamètre des AuNPs mesuré est de 16.8 ± 1.9 nm.

Le Tableau 24 résume les densités surfaciques d’AuNPs de 16 nm de diamètre greffées sur verre en fonction des temps d’immersion et de la dilution des AuNPs : nous sommes donc en mesure de contrôler la densité d’AuNPs entre 20 et 700 AuNPs.μm⁻².

Tableau 24 : densité d’AuNPs greffées sur une surface de verre-APTES par immersion de la surface (une seule face), en fonction du temps d’immersion et de la dilution des suspensions colloïdales

Diamètre (nm)	Temps d’immersion (min)	Dilution (%eau-%AuNPs)	Densité (AuNPs.μm ⁻²)
16.0	45	0 – 100	716
16.0	5	0 – 100	200
16.8	2	50 – 50	118
16.8	2	90 – 10	23

I.3. Mesurer la LSPR sur une petite quantité d’AuNPs

I.3.1) Sur des AuNPs de 16 nm de diamètre

La LSPR de ces échantillons a ensuite été mesurée avec le dispositif de Micro-Spectro schématisé en Figure 95 a). Le microscope utilisé est un microscope inversé Olympus IX-73. L’éclairage Köhler donne une illumination homogène de l’échantillon. L’objectif utilisé possède un grossissement de x40. La fibre optique a un diamètre de cœur de 50 μm, et nous avons évalué expérimentalement la zone visée par le spectromètre. C’est un disque d’environ 6 μm de diamètre. Le spectre UV-vis obtenu sur l’échantillon I est montré en Figure 95 b) (courbe trait plein orange). Le pic LSPR des AuNPs se situe autour de 525 nm. Un début d’épaule à 550 nm est également présent. Compte tenu de la faible intensité du signal, le bruit est inférieur à 10⁻³ O.D. (voir Figure 94 b)). Ce spectre Micro-spectro a été comparé à un spectre réalisé sur le même échantillon avec un spectromètre classique (CARY 5000 voir chapitre 2, partie II.2.) mesurant le signal provenant d’une zone beaucoup plus large d’un demi-cm². Dans des conditions idéales où les performances des deux spectromètres ne sont pas limitées les spectres doivent être identiques. Le spectre mesuré avec le CARY 5000 (en pointillés noirs sur la Figure 95 b)) comporte bien le pic à 525 nm et l’épaule davantage prononcée à 550 nm.

Nous pouvons constater que le spectre mesuré avec notre dispositif Micro-Spectro reproduit bien le spectre mesuré avec un spectromètre classique. En effet dans le dispositif de mesure de Micro-Spectro la tache lumineuse sondée par le spectromètre mesure entre 30 et 50 μm^2 . Cela correspond à un nombre d'AuNPs compris entre 3500 et 6000. Alors que dans le cas du spectromètre CARY 5000 ce nombre est supérieur à 10^8 . Ce résultat est donc très encourageant dans l'optique de mesurer la LSPR d'une dizaine de nanoparticules.

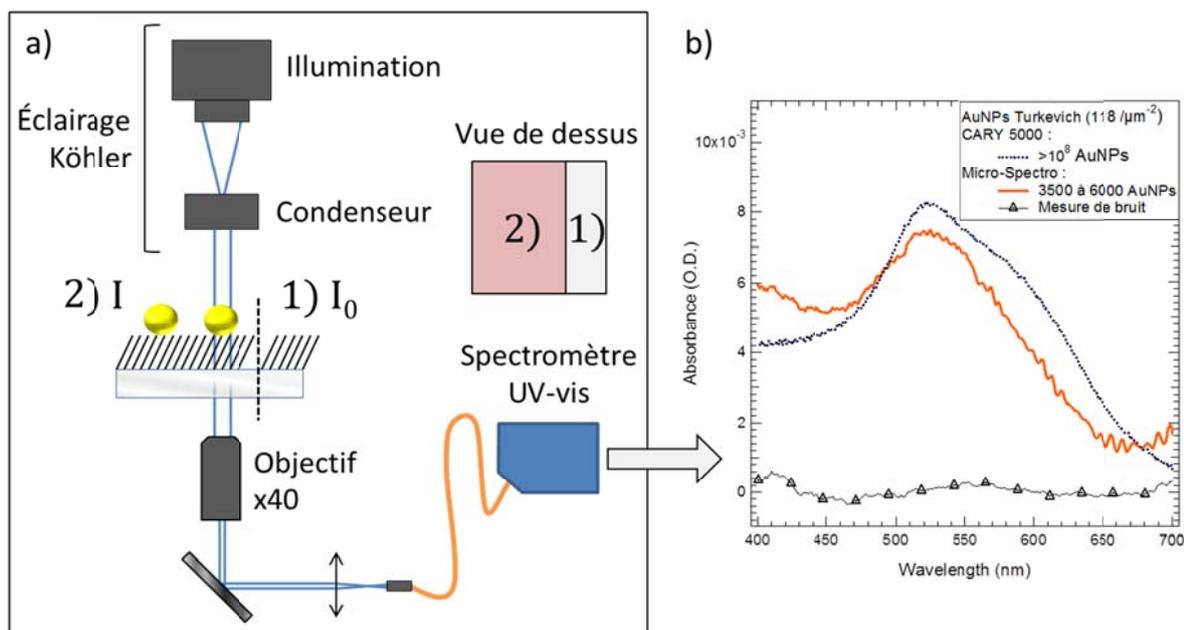


Figure 95 : a) schéma du dispositif de mesure en spectroscopie UV-vis de la LSPR d'AuNPs ($d=16.8$ nm), couplée à la microscopie optique. b) spectre mesuré sur une zone de $100 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon I ($118 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$) avec le dispositif décrit en a) (courbe orange) et avec le spectromètre UV-vis (CARY 5000) utilisé dans le chapitre 4 sur toute la surface de l'échantillon (courbe pointillés noirs). La mesure de bruit en Micro-Spectro est indiquée sur le spectre (triangles noirs).

Dans le cas de l'échantillon II possédant une densité d'AuNPs de $23 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^{-2}$, le signal mesuré est presque plat. Aux vues de ces mesures, la limite de détection du dispositif actuel peut être estimée selon notre expérience entre 500 à 1000 AuNPs. Pour être large, nous retiendrons la valeur de 1000 AuNPs. Il faut noter que ce résultat va permettre d'optimiser les divers éléments optiques du montage. Ceux-ci ont été assemblés en fonction des éléments disponibles dans le laboratoire ; microscope inversé Olympus équipé d'un objectifs X40 à contraste de phase, fibre optique standard de $50 \mu\text{m}$ de diamètre de cœur ($\text{ON} = 0.22$), spectromètre Ocean Optics QE-pro en prêt pour 1 semaine, platine de positionnement standard (inadapté pour le positionnement d'échantillons sub-micrométrique).

1.3.2) Sur des AuNPs de diamètres supérieurs à 80 nm

Cette limite de détection de 1000 AuNPs détectables peut être améliorée en employant des AuNPs de plus grande taille. Dans cette section nous allons évaluer quelle taille de nanoparticule

permettrait de diminuer significativement la quantité d'AuNPs pouvant être détectée en Micro-Spectro. Nous allons pouvoir donner une estimation de ce diamètre en examinant l'expression mathématique des sections efficaces d'extinction et de diffusion des AuNPs.

Pour des nanoparticules de rayon R , la section efficace d'absorption varie avec R^3 (c'est-à-dire le volume de la particule), et la section efficace de diffusion varie avec R^6 (soit le carré du volume) [1]. Ainsi la limite de détection du signal de 1000 AuNPs de 16 nm de diamètre diminue à 33 AuNPs pour des diamètres de 50 nm et à 4 AuNPs pour des diamètres de 100 nm (voir Tableau 25). Ces nombres d'AuNPs sont tout à fait compatibles avec des mesures de LSPR sur un nombre contrôlé d'AuNPs.

Tableau 25 : nombre d'AuNPs détectables en fonction du diamètre (nm) pour une mesure d'extinction en transmission.

R (nm)	Nombre d'AuNPs détectables
16	1000
50	33
100	4

Dans le travail de thèse qui a été présenté, des AuNPs sphériques possédant un diamètre compris entre 15 et 60 nm ont été synthétisées par réduction d'un sel d'or avec le stabilisant citrate. Les AuNPs d'un diamètre supérieur à 30 nm ont nécessité une synthèse en deux étapes par l'intermédiaire d'un germe. Sans plus de raffinement, la synthèse d'AuNPs de grands diamètres est difficile car les larges AuNPs, on l'a vu, ont tendance à croître en formant des plaquettes. Afin d'obtenir sélectivement des AuNPs de diamètre supérieurs à 50 nm dans une suspension monodisperse, des efforts supplémentaires peuvent être effectués pour obtenir une croissance contrôlée des AuNPs sphériques [2]. Ensuite pour le greffage de ces AuNPs de grande taille, il faut veiller à ajuster convenablement la dilution de la suspension colloïdale et le temps d'immersion pour obtenir la densité d'AuNPs souhaitée. Nous avons vu (voir chapitre 5, Tableau 10) qu'à concentration et temps d'immersion égal, la densité d'AuNPs de plus grands diamètres est moins élevée que pour les petits diamètres.

Pour résumer, nous évaluons qu'avec un spot lumineux de $30 \mu\text{m}^2$, mesurer la LSPR de 33 AuNPs de 50 nm de diamètre pourrait s'effectuer en déposant une densité d'AuNPs d'environ $1 \text{ AuNP}/\mu\text{m}^2$.

II. Mesures en champ sombre

L'autre stratégie de mesure de la LSPR des AuNPs couplée à la microscopie consiste à passer dans une configuration optique appelée champ sombre. Dans cette configuration, ce n'est plus la lumière absorbée par les nanoparticules qui est mesurée mais seulement la lumière diffusée. Il faut se rappeler que la section efficace de diffusion est l'aire effective de la nanoparticule sur laquelle la lumière est diffusée. À la longueur d'onde de la LSPR la nanoparticule diffuse la lumière sur une section plus grande que sa taille physique : si la nanoparticule diffuse suffisamment, elle peut devenir visible en microscopie optique malgré sa taille nanométrique.

L'intérêt principal de la mesure en champ sombre est de ne plus à avoir à effectuer de mesure différentielle. En effet il est plus simple de mesurer une faible quantité de photons sur un fond noir (champ sombre) que de mesurer une infime variation de luminosité sur un fond lumineux intense (champ clair).

De plus comme la section efficace de diffusion varie avec le carré du volume, elle est donc plus favorable que la section efficace d'absorption.

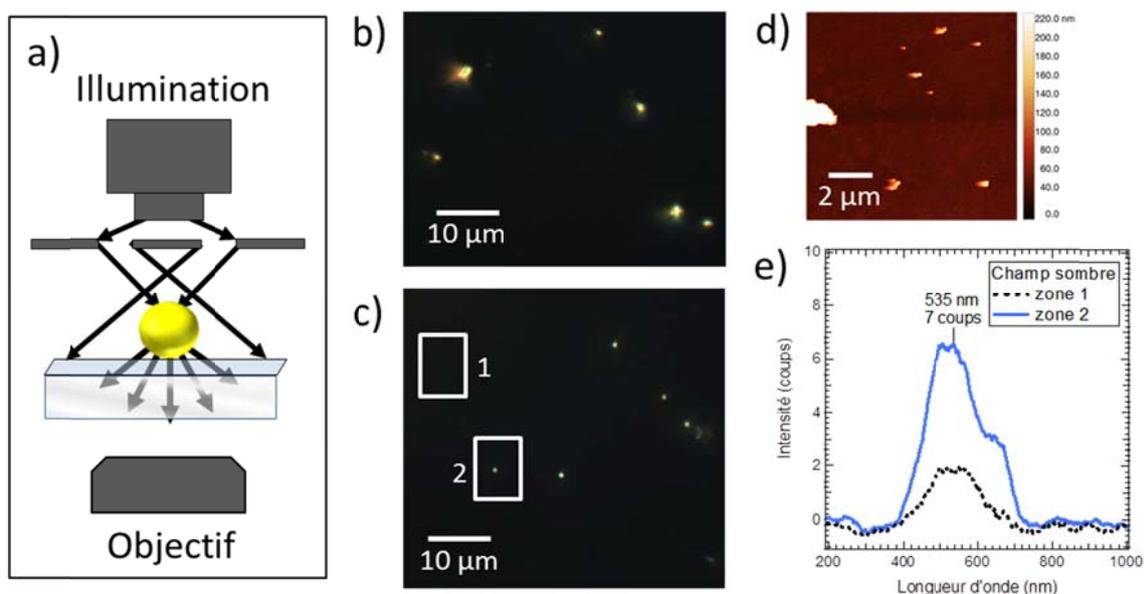


Figure 96 : a) schéma de la configuration de mesure en champ sombre. b) et c) : deux images de microscopie des AuNPs sur verres. d) image AFM des AuNPs. e) spectre de l'intensité diffusée par la zone 1 et la zone 2 de l'image.

Un schéma simplifié du montage en champ sombre est présenté en Figure 96 a). Plusieurs éléments techniques sont essentiels à la mesure en champ sombre. Tout d'abord l'éclairage annulaire permet de bloquer le faisceau direct sur l'échantillon. Ensuite des larges ouvertures numériques du condenseur et de l'objectif permettent de collecter une plus grande quantité de photons diffusés par les AuNPs. L'ouverture numérique (NA pour « Numerical Aperture ») étant définie comme $NA = n \cdot \sin \theta$. n étant l'indice du milieu et θ l'angle entre l'axe optique et le faisceau le plus écarté. L'utilisation de liquides d'immersion avec des indices optiques supérieurs à 1 permet d'augmenter les ouvertures numériques à des valeurs supérieures à 1. Dans notre dispositif, la mesure en champ sombre exploite aussi les capacités du spectromètre que nous avons, notamment dans la détection d'une faible quantité de photons.

Une image de microscopie optique, en champ sombre, d'AuNPs greffées sur un substrat transparent se compose donc d'un fond noir où aucun objet ne diffuse de la lumière, et de tâches lumineuses correspondant aux AuNPs, ou plus précisément à la leur section efficace de diffusion. Deux images de microscopie en champ sombre sont données en Figure 96 b) et c), prises sur deux zones de l'échantillon. L'image b) contient manifestement des gros agrégats d'AuNPs.

Si les mesures présentées en champ clair ont été effectuées sur des AuNPs de 16 nm de diamètre elles ne représentent pas des sujets d'étude adaptés pour des mesures préliminaires en champ sombre. En effet ces nanoparticules n'ont pas une section efficace de diffusion suffisante pour être visibles dans cette configuration. Pour générer plus de signal nous avons utilisé des AuNPs de plus grande taille. Nous avons vu précédemment que les AuNPs dont le diamètre était supérieur à 40 nm avaient une section efficace de diffusion significative. Nous pouvons nous rappeler le bichromatisme des suspensions colloïdales –couleur violette en transmission et orange en diffusion- marqueur évident de cette augmentation de la section efficace de diffusion des AuNPs. Nous avons donc réalisé les mesures en champ sombre sur des larges AuNPs. Ces AuNPs ont été synthétisées par Anaïs Lehoux, ingénieure de la StartUp Bichromatics. La suspension colloïdale employée pour le dépôt n'est pas monodisperse : elle contient des AuNPs dont le diamètre est compris entre 80 et 150 nm. De plus beaucoup d'AuNPs se sont agrégées lors du greffage sur verre comme nous pouvons le voir sur l'image AFM en Figure 96 d).

La mesure de spectrométrie UV-vis est présentée en Figure 96 e). Après soustraction du fond lumineux continue, l'intensité (absolue) mesurée est faible : 2 coups pour la zone 1 ou seul un très faible point lumineux se détachait du fond noir, et 7 coups pour la zone 2 avec un point lumineux plus intense. Sur ces mesures il est impossible de déterminer de quel objet (agrégat ou AuNP isolée) provient le signal. Cependant elles démontrent que nous avons pu réaliser des images de microscopie optique en champ sombre d'AuNPs et une mesure de spectre UV-vis sur une zone choisie.

Lors de ces essais nous avons surtout concentré nos efforts expérimentaux sur la qualité de la mesure spectrale. Avec un meilleur dispositif de microscopie, comme un objectif adapté au champ sombre nous serions en mesure d'imager et de détecter le signal d'AuNPs de grandes tailles isolées.

Pour terminer, si l'on garde en mémoire l'objectif de mesurer sur un même groupe d'AuNPs le spectre optique en transmission et le travail de sortie, il faudrait réaliser les dépôts sur des substrats transparents et conducteurs. Un substrat de ce type classiquement utilisé est l'ITO (« Indium tin oxyde »). Dans une étude réalisée en 2015, nous avons montré le greffage efficace d'AuNPs (synthèse Turkevich, 15.2 nm) sur ITO par une couche d'APTES comme montré sur la Figure 97.

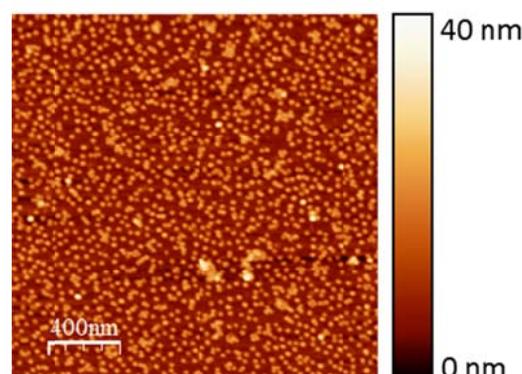


Figure 97 : image AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) d'AuNPs greffées sur ITO par une couche d'APTES. La densité à la surface est de $440 \text{ AuNPs} \cdot \mu\text{m}^2$. Le diamètre est de $15.2 \pm 2.3 \text{ nm}$.

À ce jour nous n'avons pas mesuré le travail de sortie de ces AuNPs greffées sur ITO mais compte tenu de la différence de nature des deux matériaux un effet de substrat est attendu (voir le schéma en conclusion du chapitre 5).

En conclusion, ces études préliminaires de microscopie couplée à la spectroscopie montrent qu'il est possible de mesurer l'extinction d'une petite assemblée d'AuNPs greffées sur verre. Nous pourrions transférer ces expériences sur ITO afin de mesurer en plus le travail de sortie. Ces mesures permettraient ensuite d'étudier les effets de la fonctionnalisation chimique sur ces AuNPs. De plus cette étude montre que notre dispositif pourrait être utilisé dans une configuration de mesure en champ sombre de la diffusion des AuNPs.

III. Références

- [1] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.
- [2] N. G. Bastús, J. Comenge, and V. Puntès, "Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening," *Langmuir*, vol. 27, no. 17, pp. 11098–11105, Sep. 2011.



Mesures et modélisation du travail de sortie de nanoparticules d'or fonctionnalisées et supportées

Résumé :

Le travail de sortie d'un métal est une propriété fondamentale en physico-chimie des matériaux. C'est l'énergie nécessaire pour extraire un électron depuis le niveau de Fermi vers le niveau du vide. Il est connu que cette grandeur dépend de la nature du métal, mais aussi que d'autres paramètres ont une influence notable. Ainsi ce travail de thèse montre comment le travail de sortie peut être modulé par une couche de molécules auto-assemblées sur la surface métallique, et comment il évolue quand le matériau est sous forme de nanoparticules. La présente étude se concentre sur des nanoparticules d'or (AuNPs) de diamètres compris entre 10 et 60 nm, et étudie les effets de fonctionnalisation par quatre molécules : l'hexanedithiol (HDT), l'aminooctanethiol (AOT), l'acide mercaptohexadecanoïque (MDHA) et le dodécane-thiol (DDT).

Après une étude détaillée des morphologies des surfaces planes d'or fonctionnalisées par microscopie à force atomique (AFM), des mesures de travail de sortie sur ces surfaces sont effectuées par microscopie à sonde de Kelvin (KPFM). En comparant ces résultats à des mesures de photoémission (UPS), l'effet de chaque fonctionnalisation est mis en évidence. Par exemple, le travail de sortie d'une surface fonctionnalisée par MDHA diminue de -0.30 eV par rapport à une surface d'or non fonctionnalisée. Ces résultats montrent aussi l'effet sur le travail de sortie du temps de contact avec l'atmosphère ambiante.

Ensuite, nous abordons le cas des AuNPs, synthétisées par voie colloïdale, puis post-fonctionnalisées par AOT ou par MDHA. La fonctionnalisation des AuNPs est suivie par des mesures optiques basées sur la mesure du pic d'absorption (plasmon) des AuNPs dans le visible. Après fonctionnalisation, leur travail de sortie est mesuré par KPFM. Ces mesures mettent en évidence deux phénomènes : la modification du travail de sortie par la fonctionnalisation, ainsi qu'une variation en fonction de la taille de l'AuNP. Dans le but de comprendre précisément cet effet de taille, nos systèmes ont été modélisés par une approche DFT (*density functional theory*), et les calculs de travaux de sortie ont été confrontés aux mesures expérimentales. Ces calculs sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux, notamment sur l'évolution du travail de sortie en fonction de la taille des particules, d'environ -1 meV.nm^{-1} .

Mots-clefs : nanoparticules d'or ; travail de sortie ; fonctionnalisation ; kpfm ; DFT ; plasmon